

Zur Konstitution von Hüttensand, seiner quantitativen Bestimmung und seinem Festigkeitsbeitrag im Zement

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Min. Christian Schneider

aus München

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:
14. November 2007

Die vorliegende Arbeit wurde am Forschungsinstitut der Zementindustrie in Düsseldorf in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Clausthal angefertigt.

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. rer. nat. W. Schade

Hauptberichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. A. Wolter

Mitberichterstatter: Dr. rer. nat. M. Schneider

***„Danket dem HERRN; denn er ist freundlich, denn seine Güte währet ewiglich.“
(Psalm 136,1)***

Während der Erstellung dieser Arbeit habe ich auf unterschiedliche Art Unterstützung und Rückhalt erfahren. Auf die Erwähnung einzelner Personen möchte ich an dieser Stelle verzichten und statt dessen meinen Dank auf den zurückführen, in dessen Händen nach meinem Erleben unser Schicksal liegt und von dem letztlich alles kommt: Dem himmlischen Herrn durch Jesus Christus. Ihm sei alle Ehre.

Düsseldorf, November 2007

Christian Schneider

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Problemstellung	1
1.2	Zielsetzung	2
2	Bislang vorliegende Erkenntnisse und Schrifttum	3
2.1	Erfahrungen zu anwendungsrelevanten Hüttensandeigenschaften	3
2.1.1	Bedeutung der chemischen Hüttensandzusammensetzung	4
2.1.2	Bedeutung von Glasgehalt und kristallinen Bestandteilen	5
2.1.3	Bedeutung der Glasstruktur	10
2.1.4	Bedeutung der Granulometrie	11
2.1.5	Weitere mögliche Einflussgrößen	12
2.1.6	Erfahrungen mit lumineszenzanalytischen Methoden	13
2.2	Bestimmung des Hüttensandgehalts im Zement	14
2.2.1	Bestimmung anhand chemischer Leitverbindungen	14
2.2.2	Dichtentrennverfahren	15
2.2.3	Selektives Löseverfahren	15
2.2.4	Mikroskopisches Verfahren	15
2.2.5	Röntgendiffraktometrische Ansätze	16
2.3	Schlussfolgerungen aus dem Kenntnisstand und Forschungsbedarf	21
2.3.1	Konstitution und Festigkeitsbeitrag von Hüttensand	21
2.3.2	Bestimmung des Hüttensandgehalts im Zement	23
3	Konstitution und Festigkeitsbeitrag von Hüttensand – Untersuchungen	24
3.1	Konzept	24
3.2	Auswahl und Herstellung der Hüttensande	24
3.2.1	Industriell hergestellte Hüttensande	24
3.2.2	Laborgranulierte Hüttensande	25
3.2.3	Aufbau der Laborgranulations-Einrichtung	26
3.3	Aufbereitung der Proben	27
3.3.1	Mahlung der Hüttensande	27
3.3.2	Herstellung von Zementen	28
3.4	Charakterisierung der Zemente	30
3.4.1	Wasseranspruch und Erstarrungszeiten	30
3.4.2	Druckfestigkeits-Untersuchungen	30
3.5	Charakterisierung der Hüttensande	30
3.5.1	Granulometrie	31
3.5.2	Röntgenfluoreszenzanalyse	31
3.5.3	Lichtmikroskopie	32
3.5.4	Rasterelektronenmikroskopie	32
3.5.5	Differenzthermoanalyse / Thermogravimetrie	32
3.5.6	Röntgenbeugungsanalyse	32
4	Konstitution und Festigkeitsbeitrag von Hüttensand – Ergebnisse	33
4.1	Industriell hergestellte Hüttensande	33
4.1.1	Zementeigenschaften	33
4.1.2	Chemische und mineralogische Hüttensandeigenschaften	38

4.1.3	Thermisches Verhalten der Hüttensande	41
4.2	Laborgranulierte Hüttensande mit unterschiedlicher Zusammensetzung.....	45
4.2.1	Zementeigenschaften	45
4.2.2	Chemische und mineralogische Eigenschaften der Hüttensande	46
4.2.3	Thermisches Verhalten der Hüttensande	49
4.3	Laborgranulierte Hüttensande mit unterschiedlichem Glasgehalt	50
4.3.1	Zementeigenschaften	50
4.3.2	Mineralogische Eigenschaften der Hüttensande.....	52
4.3.3	Thermisches Verhalten der Hüttensande	53
4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	54
5	Untersuchungen zur Bestimmung des Hüttensandgehalts im Zement.....	55
5.1	Bestimmung mit traditionellen Methoden	56
5.2	Bestimmung mittels Röntgendiffraktometrie.....	56
6	Bestimmung des Hüttensandgehalts – Ergebnisse	58
6.1	Hüttensandbestimmung mit traditionellen Verfahren	58
6.2	Röntgendiffraktometrie mittels integraler Untergrund-Bewertung	59
6.3	Röntgendiffraktometrie mittels absoluter Untergrund-Bewertung	60
6.4	Röntgendiffraktometrie mittels Rietveld-Verfeinerung.....	63
6.5	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	66
7	Schlussfolgerungen	67
7.1	Eigenschaften und Festigkeitsbeitrag von Hüttensanden	67
7.2	Röntgendiffraktometrische Bestimmung des Hüttensandgehalts.....	70
8	Literatur.....	72
9	Anhang	83

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Granulierte Hochofenschlacke – allgemein als Hüttensand bezeichnet – wird seit vielen Jahrzehnten als Hauptbestandteil verschiedener Zementarten eingesetzt. Besonders im mitteleuropäischen Raum werden hüttensandhaltige Zemente in seit Jahren zunehmendem Maß im Beton eingesetzt. In Deutschland sind, gemessen am Inlandversand, die stärksten Wachstumsraten für Portlandhüttenzemente zu verzeichnen, während der Absatz von Hochofenzementen annähernd konstant geblieben ist /1/. Seit der Einführung der Zementnorm DIN EN 197-1 /2/ kann Hüttensand auch zur Herstellung von Zementen mit mehr als zwei Hauptbestandteilen verwendet werden, so dass auch hier ein Absatzwachstum zu erwarten ist. Von insgesamt 8,87 Mio. t Hochofenschlacke wurden in Deutschland im Jahr 2006 etwa 6,55 Mio. t zu Hüttensand granuliert /3/. Der Marktanteil hüttensandhaltiger Zemente, gemessen am Inlandsabsatz, betrug im selben Jahr rund 30 % /1/.

Die Verwendung von Hüttensand als Hauptbestandteil im Zement hat in den vergangenen Jahren an Bedeutung gewonnen, weil hierdurch Ressourcen und damit auch Energie eingespart werden können. Dies wirkt sich auch auf die spezifischen CO₂-Emissionen der Zementherstellung aus. Bereits im Jahr 1997 hat die deutsche Zementindustrie eine Selbstverpflichtungserklärung zur Energieeinsparung bzw. zur CO₂-Minderung abgegeben. Grundvoraussetzung, diesem Ziel durch die Herstellung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen nachzukommen, ist der Erhalt der Leistungsmerkmale, insbesondere der genormten Zement-eigenschaften hinsichtlich Erstarrungsverhalten und Festigkeitsentwicklung. Dies gelingt in der Regel durch geeignete verfahrenstechnische Maßnahmen bei der Zementherstellung /4/. Da Hüttensande verschiedener Herkunft sich in ihrem Beitrag insbesondere zur Festigkeitsentwicklung von Zement unterscheiden können, ist zusätzlich auch die Kenntnis bzw. die Kontrolle der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung des eingesetzten Hüttensandes sowie seiner physikalischen Beschaffenheit von Bedeutung.

Die Beurteilung des Beitrags von Hüttensand zur Leistungsfähigkeit von Zement erfolgt bislang anhand chemischer Kenndaten. Nach Norm ist ein Hüttensand dann als Zementhauptbestandteil geeignet, wenn er zu mindestens zwei Dritteln glasige Bestandteile enthält, zu mindestens zwei Dritteln aus den chemischen Komponenten CaO, MgO und SiO₂ besteht und das Massenverhältnis (CaO+MgO)/SiO₂ größer als 1,0 ist. Die Kenntnisse, die diesen Festlegungen zu Grunde liegen, sind weitgehend empirischer Natur und liefern lediglich grobe Anhaltspunkte für den Festigkeitsbeitrag des Hüttensands im Zement. Die Hüttensandqualität hängt vielmehr von einer Reihe von Parametern ab, die teils auf die weiteren Bestandteile und teils auf die thermische Vorgeschichte des Hüttensands, also seine Granulationsbedingungen, zurückzuführen sind. So können beispielsweise die gängigen, über die genormten Größen hinaus gebräuchlichen chemischen Kennwerte allenfalls zur groben Einschätzung der Hüttensandqualität herangezogen werden. Das liegt im Wesentlichen daran, dass Hüttensande als Schlackeprodukte aus der Roheisenerzeugung eine Vielzahl von chemischen Komponenten enthalten, die sich gegenseitig in ihrer Wirkungsweise beeinflussen können. Außerdem können die Auswirkungen der Granulationsbedingungen, z. B. Abschrecktemperatur und Kühlrate, auf die Hüttensandqualität bislang nicht ohne weiteres beurteilt werden. Zudem herrschen beim Hochofenprozess reduzierende Bedingungen, von denen auch die Schlackebestandteile noch geprägt sind, ohne dass das Ausmaß der Reduktion im Nachhinein bekannt ist.

Neuere Forschungsergebnisse zeigen, dass das Gleichsetzen von „Reaktivität“ mit „Festigkeitsbeitrag“ für Hüttensande nicht immer zielführend ist. Offenbar kann eine ausgeprägte Reaktionsfähigkeit von Hüttensand in bestimmten Fällen zu einem vergleichsweise geringen Festigkeitsbeitrag im Zement führen und umgekehrt. Maßgeblich für die Auswirkung der Hüttensandreaktivität auf den Festigkeitsbeitrag ist demnach der Reaktionsmechanismus des Hüttensands im hydratisierenden Zement sowie die Art der gebildeten Reaktionsprodukte. Neben rein chemischen Untersuchungen können mineralogische Methoden näheren Einblick in die Beschaffenheit des Hüttensandes geben. Dadurch erschließt sich ein wertvoller Beitrag zum grundsätzlichen Verständnis der Reaktivität von Hüttensanden, aber auch zur zuverlässigen Beurteilung des Festigkeitsbeitrages in Abhängigkeit von der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung.

Die Zementindustrie steht außerdem vor der Herausforderung, sowohl dem wirtschaftlichen als auch dem verfahrenstechnischen Wandel der Produktionsbedingungen hüttensandhaltiger Zemente aus analytischer Sicht Rechnung zu tragen. Alle bislang verfügbaren Methoden zur Bestimmung des Hüttensandgehalts von Zement sind mit erheblichem Aufwand verbunden und können insbesondere bei getrennt vermahlenden Einsatzstoffen zu fehlerhaften Ergebnissen führen. Ein geeignetes Analyseverfahren, das möglichst automatisierbar ist und unabhängig von der Verfahrenstechnik der Zementherstellung zu zuverlässigen Resultaten führt, kann sowohl in der werkseigenen Produktionskontrolle als auch bei der Fremdüberwachung von beträchtlichem Nutzen sein.

1.2 Zielsetzung

Hüttensand als Zementbestandteil muss nach Massenanteilen mindestens zwei Drittel glasig erstarrte Hochofenschlacke enthalten [2]. Dieser hohe amorphe Anteil wird allgemein als maßgeblich für seine latent hydraulischen Eigenschaften betrachtet. Darüber hinausgehend kann die überwiegend glasige Beschaffenheit analytisch genutzt werden, um den Hüttensandgehalt im Zement zu bestimmen. Daraus resultieren zwei Ziele, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden.

Das erste der beiden Ziele ist, den allgemeinen Kenntnisstand über die Reaktivität von Hüttensand, insbesondere die Ursachen für unterschiedlich ausgeprägte Festigkeitsbeiträge verschiedener Hüttensande im Zement, zu erweitern bzw. zu modifizieren. Auf der Basis dieser Erkenntnisse soll den Zementherstellern ein Zugang eröffnet werden, Hüttensandeigenschaften über das bisherige Maß hinaus beschreiben und beurteilen zu können. Sowohl von der Beschaffenheit des Hüttensandglases selbst als auch von der Art und Morphologie kristalliner Hüttensandbestandteile sind Rückschlüsse auf die Hüttensandqualität, d. h. auf seine Wirkung im Zement, möglich. Ein Zugang zu diesen Zusammenhängen lässt sich u. a. durch die Beobachtung des Einflusses hoher Temperaturen auf die Phasenzusammensetzung von Hüttensand gewinnen. Die Entglasungsreaktionen selbst, aber auch bereits die Veränderung der Glasbeschaffenheit durch den Temperatureinfluss sowie die Auswirkungen auf den Festigkeitsbeitrag im Zement in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung sollen betrachtet werden.

Das zweite Ziel, das ebenfalls mit der glasigen Beschaffenheit von Hüttensand im Zusammenhang steht, ist die Entwicklung eines röntgendiffraktometrischen Verfahrens zur Bestimmung des Hüttensandgehalts im Zement. Auf diesem Wege steht in Aussicht, alternativ zu

den bislang eingesetzten Bestimmungsverfahren eine Methode zu etablieren, die geeignet ist, als vereinfachtes Normverfahren eingesetzt zu werden.

2 Bislang vorliegende Erkenntnisse und Schrifttum

2.1 Erfahrungen zu anwendungsrelevanten Hüttensandeigenschaften

Hochofenschlacke besteht aus der Gangart des verhütteten Erzes, der Asche der als Brennstoff und Reduktionsmittel eingesetzten Kohle bzw. des Kokes sowie den Rückständen der im Möller enthaltenen Zuschläge. Mit Hilfe der Zuschläge wird die Schlackezusammensetzung so eingestellt, dass die nicht reduzierbaren Bestandteile bei möglichst niedriger Schmelztemperatur vom metallischen Roheisen abgetrennt werden. Infolge der Granulation, also durch Abschrecken mit Wasser, entsteht aus der Hochofenschlacke glasig erstarrter Hüttensand. /5, 6/

Wichtigstes Qualitätsmerkmal des für die Zementherstellung verwendeten Hüttensandes ist sein latent hydraulisches Reaktionsvermögen bzw. der damit verbundene Beitrag zur Festigkeits- und Gefügeentwicklung. Die latent hydraulischen Eigenschaften von Hüttensanden sind seit dem Jahr 1862 bekannt /7/, wurden zunächst an Mischungen aus Kalk und in Wasser abgeschreckter Schlacke entdeckt und konnten auf die glasigen Schlackebestandteile zurückgeführt werden. Zwei Mechanismen der latent hydraulischen Erhärtung wurden nachgewiesen, nämlich durch alkalische Anregung und wenig später durch sulfatische Anregung /5/.

Die sulfatische Anregung, hervorgerufen durch die Zugabe von Rohgips oder Anhydrit, hat in Deutschland nur geringe technische Bedeutung, da zur Herstellung entsprechender Sulfathüttenzemente in erster Linie hochbasische, also CaO-reiche Schlacken mit möglichst hohen Al_2O_3 -Gehalten (> 14 M.-%) geeignet sind. Mit dem Ende der Verfügbarkeit derartiger Schlacken wurde die deutsche Sulfathüttenzement-Norm im Jahr 1969 zurückgezogen. Allerdings steht derzeit auf europäischer Ebene eine Norm für hüttensandhaltige Zemente vor der Verabschiedung.

Dem Festigkeitsbeitrag von Hüttensand in Zementen nach DIN EN 197-1 liegt im Wesentlichen die alkalische Anregung durch den Zementklinker zugrunde. Bei dessen Hydratation wird Calciumhydroxid freigesetzt, das zu einem basischen Charakter der Porenlösung führt. Zusätzliche Anregungswirkung kann dem Sulfatträger im Zement zugeschrieben werden. Auch alkali- bzw. sulfatreiche Prozessstäube, die dem Zement in Mengenanteilen von bis zu 5 M.-% als Nebenbestandteile zugegeben werden dürfen, können eine anregende Wirkung auf die Hüttensandkomponente ausüben. Dabei kann die Art der Anregung entscheidend für die Reaktivität des Hüttensandes sein /5, 8, 9, 10/.

Die für die Hydraulizität wesentlichen Eigenschaften des Hüttensands sind seine chemische und mineralogische Zusammensetzung (Glasgehalt, Glasstruktur, kristalline Phasen) sowie seine Granulometrie (Korngrößenverteilung, Kornform und Topologie). Sie werden in den folgenden Abschnitten näher beschrieben.

Über das latent hydraulische Reaktionsvermögen hinausgehend wird in der Baupraxis auch das Alkalibindungsvermögen von Hüttensand genutzt. Dementsprechend sind in der deutschen Norm für Zemente mit besonderen Eigenschaften /11/ neben Portlandzementen auch hüttensandhaltige Zemente als Zemente mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt (NA-Zemente) eingestuft, wenn ihre Gesamtalkaligehalte festgelegte Obergrenzen nicht über-

schreiten. Dabei sind die zulässigen Gesamtalkaligehalte für hüttensandhaltige NA-Zemente höher als für Portlandzement mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt. Dieser Einteilung liegt zugrunde, dass Hüttensande in geringerem Umfang als Portlandzementklinker zur Alkalität der Porenlösung des hydratisierten Zementsteins beitragen, die als maßgebend für das Potenzial einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion im Beton angesehen wird /12/.

In ähnlicher Weise ist auch die Verwendung von Zementen mit mindestens 66 M.-% Hüttensand bei Sulfatangriff national geregelt /11/. Die Sulfatbeständigkeit beruht dabei im Wesentlichen auf einer Erhöhung des Diffusionswiderstands für Sulfationen durch den Hüttensand /13/.

2.1.1 Bedeutung der chemischen Hüttensandzusammensetzung

In den Forschungsarbeiten vieler Jahrzehnte hat sich gezeigt, dass die chemische Zusammensetzung des Hüttensandes allein kein eindeutiges Beurteilungskriterium für seine Hydraulizität liefert. Dennoch werden zur Bewertung von Hüttensand vor allem auf der chemischen Zusammensetzung beruhende Kenngrößen herangezogen. Obwohl nach /14/ das Verhalten synthetischer Gläser und industrieller Schlacken nicht immer direkt vergleichbar ist, liegen aus Untersuchungen an technischen Hüttensanden und künstlichen Gläsern umfangreiche, grundlegende Kenntnisse über den Einfluss der chemischen Glaszusammensetzung auf die Anregbarkeit durch Klinker, Calciumsulfat und durch Calciumhydroxid vor. Unabhängig von den Anregungsbedingungen erhärten Glasmehle aus einem eng begrenzten Bereich des Dreistoffsystems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ am besten dann, wenn ihre Zusammensetzung bei etwa 50 % CaO , 31 % SiO_2 und 19 % Al_2O_3 liegt. Die hydraulischen Eigenschaften SiO_2 -ärmerer Gläser lassen sich durch MgO -Gehalte von etwa 5 % erheblich verbessern /15, 16/. Die fördernde Wirkung bestimmter chemischer Bestandteile (CaO , Alkalien) auf die Reaktivität ist allgemein bekannt /17/, ebenso wie die nachteilige Wirkung eines hohen SiO_2 -Anteils /18/. Beide Wirkungsweisen finden ihren Ausdruck in den meist zur schnellen Bewertung der Qualität herangezogenen Hydraulizitätskennziffern C/S bzw. $(C+M)/S$. Hüttensand enthält jedoch weit mehr chemische Bestandteile, die die Reaktivität beeinflussen können, als die den genannten Kennziffern zugrunde liegenden Hauptbestandteile CaO , MgO und SiO_2 . In der Praxis wurden mehrere Definitionen des so genannten f -Wertes als Bewertungskriterium getroffen, die der Wirkung chemischer Nebenbestandteile in unterschiedlichem Maß Rechnung tragen sollen. Die gebräuchlichsten Definitionen sind folgende:

$$f_1 = \frac{\text{CaO} + 0,5 \cdot \text{S}^{2-} + 0,5 \cdot \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{MnO}} \quad /5, 19/$$

$$f_2 = \frac{\text{CaO} + (x - 10) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaS} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + 10 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{MnO} + \text{MgO}} \quad /20/$$

$$f_3 = \frac{\text{CaO} + 0,5 \cdot \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{FeO} + (\text{MnO})^2} \quad /21/$$

Da die Hüttensandbestandteile sich gegenseitig in der Wirkungsweise beeinflussen können und auch mineralogische und granulometrische Einflüsse eine Rolle spielen, sind die genannten Hydraulizitätskennziffern und f -Werte kein allgemeingültiges Bewertungskriterium. Beispielsweise ist bekannt, dass hohe TiO_2 -Gehalte, oberhalb von etwa > 1,0 M.-%, den Festigkeitsbeitrag von Hüttensand deutlich mindern können /22, 23/.

Der Einfluss von MgO wird in der Literatur insgesamt nicht einheitlich bewertet. Meist wird ein günstiger Einfluss des MgO auf den Festigkeitsbeitrag von Hüttensand beschrieben /8, 24, 25/. Nach /26/ bewirkt ein Ersatz von CaO durch MgO keine deutliche Veränderung der Reaktivität, während eine Erhöhung des MgO-Gehaltes im Austausch gegen SiO₂ zu einer Erhöhung der hydraulischen Reaktivität führt. In manchen Fällen scheinen jedoch festigkeitsmindernde Auswirkungen erhöhter MgO-Gehalte vorzuliegen. Möglicherweise liegt in diesen Fällen eine Wechselwirkung von MgO mit Al₂O₃ vor /27, 28/.

Der Einfluss von Al₂O₃ wird generell als günstig im Hinblick auf die Festigkeit beschrieben /29, 30, 31, 32/. Neuere Untersuchungen ergaben, dass der Festigkeitsbeitrag von Hüttensand weniger von dem Gesamtgehalt an Al₂O₃ abhängt als vielmehr von derjenigen Menge an Aluminium, die zur Bildung von Ettringit ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{O}_6 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$) bei der Hydratation verfügbar ist. Demnach wird bei gleichzeitig erhöhten MgO-Gehalten zunächst die Bindung des im Hüttensand vorhandenen Al in hydrotalcitähnlichen Phasen ($\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) gegenüber Ettringit bevorzugt. Als Folge davon wird eine Herabsetzung der Korrosionsbeständigkeit durch Schwächung der Glasstruktur beschrieben, die zu einem verminderten Festigkeitsbeitrag führen kann /33, 34/. Diese Erkenntnisse stehen im Einklang mit den früheren Ergebnissen nasschemischer und röntgenphotoelektronenspektroskopischer Untersuchungen (XPS) von angeregten bzw. hydratisierten Schlacken /35, 36/, nach denen insbesondere in Ca- und Al-reichen Schlackegläsern das inkongruente Lösen von Ca und Al bei der Hydratation zu einer Stabilisierung und zunehmenden Vernetzung des zurückbleibenden silicatischen Netzwerks führt. Die Betrachtungen in /28/ und /37/ führen zu ähnlichen Schlussfolgerungen zur Stabilität silicatischer Strukturen in Hüttensandgläsern.

2.1.2 Bedeutung von Glasgehalt und kristallinen Bestandteilen

Ebenso wenig wie die chemische Zusammensetzung hat sich der Glasgehalt als allein gültiger, direkter Kennwert der Hüttensandreaktivität bewährt. Alle deutschen Hüttensande weisen in der Regel einen Glasgehalt von mehr als 95 M.-% auf. Nach /18, 22, 38, 39/ beruht die hydraulische Aktivität von Hüttensand auf der vergleichsweise hohen inneren Energie, die der Glaszustand mit sich bringt, und die entweder durch Kristallisationsreaktionen oder durch Hydratation abgebaut werden kann. Diese Reaktionen zur Umwandlung der Gibbs'schen Freien Energie sind jedoch kinetisch gehemmt /40, 41, 42/, da zunächst eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss. Der glasige Zustand ist somit metastabil (Bild 1).

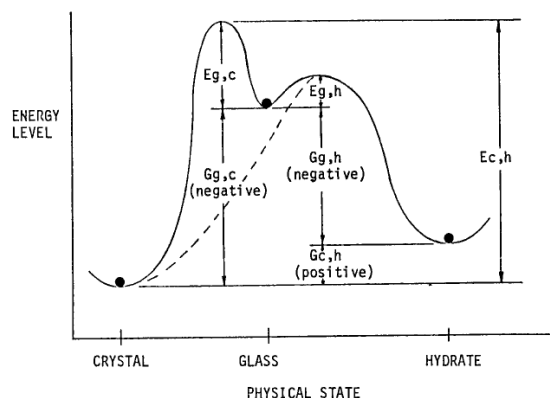


Bild 1: Schematische Darstellung der Gibbs'schen Freien Energie G in Abhängigkeit des physikalisch-chemischen Zustands und der Aktivierungsenergie E zur Umwandlung in den kristallinen bzw. hydratisierten Zustand nach /39/

Nach dieser Betrachtung handelt es sich bei der Entglasung von Hüttensand durch den Einfluss hoher Temperaturen um eine Konkurrenzreaktion gegenüber der Bildung von Hydratationsprodukten in der Gegenwart wässriger Lösungen. Nach den verfügbaren Literaturquellen über Entglasungsprodukte von basischem Hüttensand bzw. über kristalline Bestandteile von Stückschlacken /5, 22, 39, 43, 44/ können als dominierende mineralische Phasen Melilithe, also Mischkristalle der Reihe Åkermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) – Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), Merwinitt ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$) sowie in untergeordnetem Maße Bredigit ($\text{Ca}_7\text{MgSi}_4\text{O}_{16}$), Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), Monticellit (CaMgSiO_4), Rankinit ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$), Dicalciumsilicat (Ca_2SiO_4), (Pseudo-)Wollastonit (CaSiO_3), sulfidische Verbindungen wie Oldhamit (CaS) oder auch oxidische Phasen wie Spinell (MgAl_2O_4) entstehen. Mit Ausnahme des in Schlacken nur selten auftretenden Dicalciumsilicats ist keines der genannten Kristallisationsprodukte bei Raumtemperatur hydraulisch aktiv. Deshalb sollten niedrige Glasgehalte grundsätzlich zu verminderten Festigkeitsbeiträgen im hydratisierenden Zement führen. Diese Annahme konnte bislang vielfach bestätigt werden /10, 20, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52/. Aus dem beispielhaft in Bild 2 dargestellten Zusammenhang nach /20/ wurde dennoch abgeleitet, dass auch Schlacken mit sehr niedrigen Glasgehalten von 30 bis 40 % noch einen zementtechnisch nutzbaren Festigkeitsbeitrag liefern können.

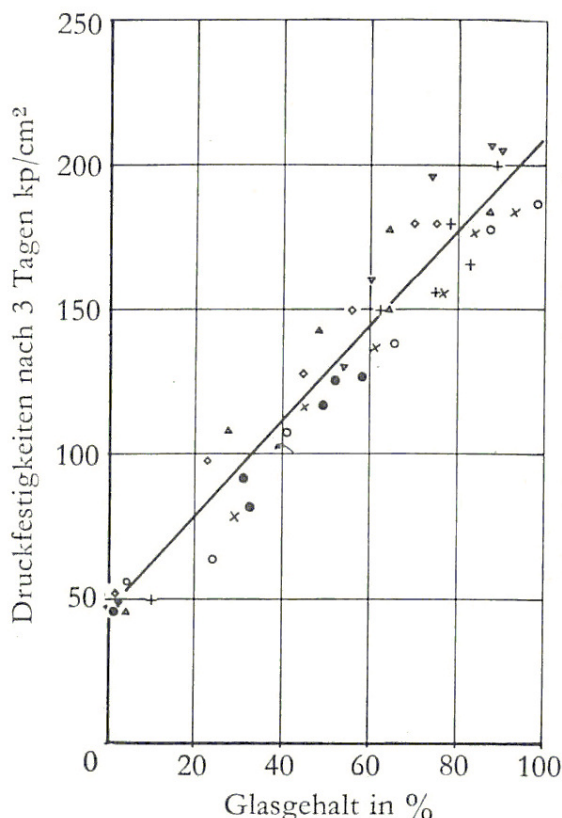


Bild 2: Einfluss des Glasgehalts in Schlacken auf die 3-Tage-Druckfestigkeit von Hochofenzementen nach /20/

Ein Teil der veröffentlichten Erkenntnisse, dass zum Erzielen maximaler Festigkeitsbeiträge ein möglichst hoher Glasgehalt angestrebt werden sollte, stützt sich allerdings nicht auf Experimente mit teilkristallisiertem Hüttensand, sondern auf Versuche mit Mischungen aus glasi-gem Hüttensand und Stückschlacke /49/. Auch die Übertragung von Betrachtungen des Festigkeitsbeitrags von Hüttensand, in dem kristalline Anteile durch nachträgliches Tempern er-

zeugt wurden, wie beispielsweise in /51, 52/ praktiziert, ist unsicher. Bei der Bildung von Kristallphasen aus der erstarrenden Schmelze während des Hochofenprozesses können sich andere thermodynamische Phasengleichgewichte einstellen als während der Kristallisation bei niedrigeren Temperaturen im Bereich der Glasumwandlung. Zudem sind beim Tempern erstarrter Hüttensandgläser neben der Bildung kristalliner Phasen auch Veränderungen der Glasstruktur an sich mit reaktivitätsmindernden Auswirkungen zu erwarten /52/.

Bisherige Erfahrungen belegen, dass geringe Mengen kristalliner Anteile im Hüttensand nicht in jedem Falle nachteilig sind /44, 53, 54, 55/. Aus /53/ stammt der in Bild 3 dargestellte Zusammenhang zwischen der Festigkeitsentwicklung von Hochofenzementen und dem Glasgehalt der verwendeten Schlacken. Der maximale Festigkeitsbeitrag ergab sich dort bei Schlacken mit rd. 5 % kristallinem Anteil. Eine genaue Zusammensetzung der kristallinen Schlackebestandteile in der dargestellten Untersuchungsserie ist der Veröffentlichung nicht zu entnehmen, wenngleich rein qualitativ Melilith und Merwinith als Kristallisationsprodukte identifiziert wurden. Ferner konnte mittels Mikrosondenuntersuchungen nachgewiesen werden, dass die Glasphase in unmittelbarem Kontakt zu merwinithischen Domänen an Al_2O_3 und anderen die Reaktivität begünstigenden chemischen Bestandteilen angereichert war.

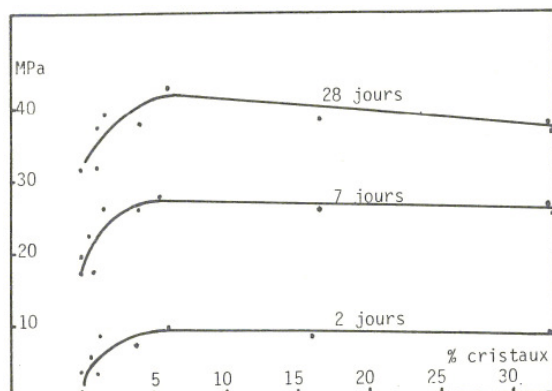


Bild 3: Einfluss des kristallinen Anteils in Schlacken auf die Festigkeitsentwicklung von Hochofenzementen nach /53/

Ähnliche Ergebnisse liegen aus vergleichenden Untersuchungen an Hüttensanden aus England und Frankreich vor /56/. Die untersuchten Hüttensande enthielten geringe kristalline Anteile, die in einem Fall merwinithischer Natur und im anderen Fall melilithischer Natur waren. Dabei schienen bereits geringfügige Veränderungen der chemischen Hüttensand-Zusammensetzung die dominierende Mineralart zu bestimmen. Das wird auch in /6, 43/ bestätigt und lässt sich durch die Betrachtung der Stabilitätsfelder der kristallinen Phasen im Mehrstoffsystem von Hüttensanden veranschaulichen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass nicht nur die Hauptbestandteile, sondern auch die Nebenbestandteile sowie deren Oxidationszustand sowohl die bevorzugt gebildeten kristallinen Phasen als auch die Kristallisationsfolge selbst beeinflussen können /57/.

In Bild 4 sind Querschnitte des so genannten „Rankin-Diagramms“, also der Darstellung des Stoffsystems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, jeweils mit einem Anteil von 5, 10 und 15 M.-% MgO zu sehen /58, 59/. Darin befinden sich die Bereiche üblicher Hüttensand-Zusammensetzungen nahezu vollständig in den Stabilitätsfeldern von Melilith und Merwinith. Der Verlauf der Liquidus-Isothermen macht bereits deutlich, dass die Kristallisationsfolge von schmelzflüssigen Mg -haltigen Hochofenschlacken über einen weiten Zusammensetzungsbereich innerhalb des

Melilith-Stabilitätsfeldes mit der Ausscheidung von Merwinit beginnt. Eine anfängliche Bildung von Dicalciumsilicat (Ca_2SiO_4) oder auch unmittelbar von melilithischen Verbindungen ist nur bei geringen MgO-Gehalten möglich, wenn das Stabilitätsfeld von Merwinit weitgehend zusammengeschrumpft ist und auch die Liquidus-Isothermen einen entsprechenden, diametralen Verlauf zeigen. Folglich findet sich Merwinit als primäres Kristallisationsprodukt in einer Vielzahl von Untersuchungen an Mg-haltigen industriellen Hüttensanden /50, 56, 60, 61, 62/. Abhängig von der ursprünglichen Zusammensetzung der Schmelze setzt im weiteren Verlauf der Kristallisation zusätzlich eine Bildung von Melilith ein. Je nach Lage der in dieser Darstellung nicht einsehbaren Subliquidus- bzw. Subsolidus-Linien besteht bei fortschreitender Kühlung die Möglichkeit, dass durch Festkörperdiffusions-Reaktionen ein Teil des zunächst gebildeten Merwinit bzw. Dicalciumsilicats zugunsten einer weiteren Bildung von Melilithen wieder aufgebraucht wird.

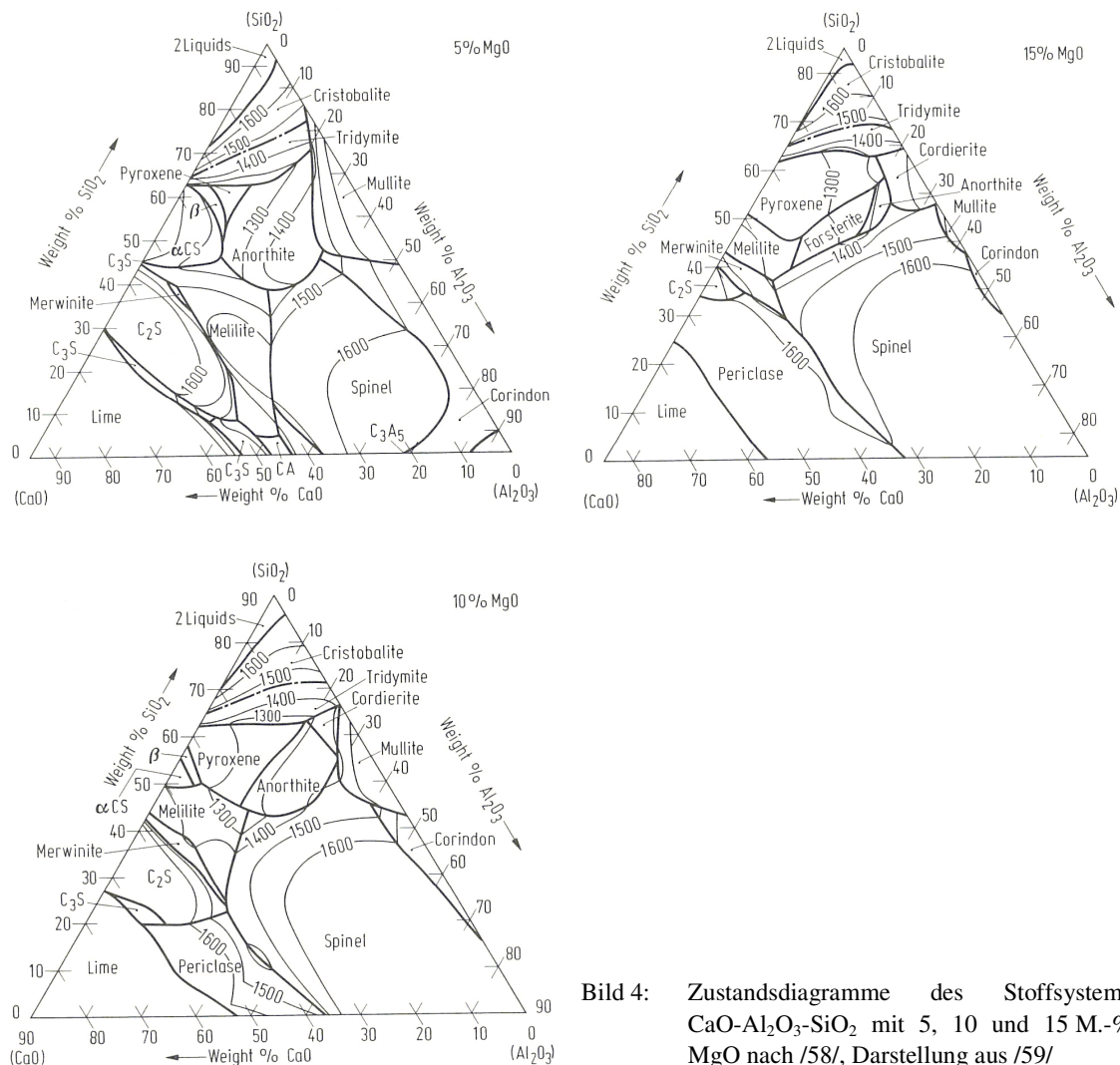


Bild 4: Zustandsdiagramme des Stoffsystems $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ mit 5, 10 und 15 M.-% MgO nach /58/, Darstellung aus /59/

Welche der beiden meist als primäres Kristallisationsprodukt auftretenden Mineralphasen Melilith oder Merwinit entsteht, kann von entscheidender Bedeutung für das hydraulische Verhalten des Hüttensands im Zement sein /62/. Prinzipiell vermindert sich im Falle der Melilith-Bildung sich der Glasanteil ebenso wie bei der Merwinit-Bildung. Jedoch besteht ein wesent-

licher Unterschied in Bezug auf die verbleibende Glasphase. Diese wird im Falle der Melilith-Mischkristallbildung nicht gravierend verändert, während sie bei der Merwinit-Bildung hingegen deutlich aluminatreicher und damit reaktiver wird /53, 62/. Zudem können durch die für die Merwinit-Bildung typische dendritische Kristallisation Entmischungen und reaktive Grenzflächen in der verbleibenden Glasphase entstehen. Die Merwinit-Kristalle können somit als Hydratationskeime wirken. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass sich auch zwischen den dendritischen Merwinit-Lamellen eine glasige, möglicherweise besonders reaktive Übergangsphase befinden kann /63, 64/.

Bereits in /65/ konnte ein enger Zusammenhang zwischen der hydraulischen Aktivität glasiger Schlacken und den thermischen Gleichgewichts-Paragenesen im kristallinen Zustand festgestellt werden. Ein vergleichbarer Ansatz ist in /29/ gegeben, über die chemische Zusammensetzung hinausgehend auch die beim Tempern neu gebildeten Kristallisationsprodukte zur Bewertung des Festigkeitsbeitrags der entsprechenden ungetemperten, synthetisch hergestellten Schlacken heranzuziehen. Dazu wurden fünf Schlackezusammensetzungen jeweils mit einem C/S-Verhältnis von rd. 1,4 und MgO-Gehalten von 6 M.-% eingestellt und der Al_2O_3 -Gehalt zwischen 0 und 20 M.-% variiert. Die Beurteilung des Kristallisationsverhaltens erfolgte jedoch nicht mittels einer Ermittlung der primär gebildeten Entglasungsprodukte, sondern durch eine halbquantitative Bestimmung der kristallinen Bestandteile nach thermischer Behandlung bei 915 und bei 1030 °C. Hinweise auf die Haltezeiten bei den gegebenen Temperaturen sind nicht dokumentiert. Die Schlacken mit den höchsten Al_2O_3 -Gehalten, die auch die höchsten Druckfestigkeiten im Hochofenzement erreichten, enthielten nach den Temperversuchen ausschließlich Melilith. Dagegen stieg mit sinkendem Al_2O_3 -Gehalt der Anteil an Ca-Silicaten und Ca-Mg-Silicaten auf Kosten des Melilithgehalts an. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die ermittelten Phasenbestände weitgehend Gleichgewichtszustände bei den jeweiligen Temperaturen beschreiben, die bereits über die Bedingungen zu Beginn der Entglasungsreaktionen hinausgehen.

In ähnlicher Weise wurde in /66/, ausgehend von ersten Ergebnissen der hier vorliegenden Arbeit /67/, der Festigkeitsbeitrag von Hüttensanden unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung im Zement untersucht und mit ihrem Kristallisationsverhalten bei thermischer Behandlung in Beziehung gesetzt. Dabei wurde die Variation der chemischen Zusammensetzung durch Zugabe von Al_2O_3 bzw. CaCO_3 und anschließende Labor-Granulation erzielt. Es wurden steigende Zementdruckfestigkeiten sowohl bei zunehmendem CaO-Gehalt als auch bei zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt der Hüttensande nachgewiesen. Die untersuchten Hüttensande zeigten beim Aufheizen ausnahmslos Merwinit als primäres Kristallisationsprodukt und Melilith als Endprodukt der Kristallisationsfolge. Dabei stieg die Merwinit-Menge mit zunehmendem CaO-Gehalt der Hüttensande. Weiterhin veränderten sich die Gitterkonstanten der Melilith-Mischkristalle mit zunehmendem $(\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2$ -Verhältnis hin zu den Werten des Gehlenit-Endglieds. Ähnliche Abhängigkeiten zeigten sich bereits in /64/ bei Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen der hydraulischen Reaktivität von granulierten Hochofenschlacken und deren Kristallisationsprodukten im entlasteten Zustand. Dabei ergab sich ebenfalls erwartungsgemäß ein strenger Zusammenhang zwischen der Mischkristallzusammensetzung der entstandenen Melilith und der chemischen Gesamtzusammensetzung der Schlacken.

2.1.3 Bedeutung der Glasstruktur

Mit der chemischen Zusammensetzung und dem Gehalt an kristallinen Bestandteilen eng verbunden ist die strukturelle Beschaffenheit des Hüttensandglases. Nach /46/ wird sie neben der chemischen Zusammensetzung auch von der Entstehungsgeschichte, also von der Abstichtemperatur, dem Temperaturverlauf beim Abkühlen und damit von der Granulationstechnik bestimmt. Ausgehend von der Netzwerk-Hypothese (Bild 5) zur Beschreibung der atomaren Struktur von Gläsern /68, 69, 70/ ist das Verhältnis von Netzbildnern zu Netzwerkwandlern ausschlaggebend für die chemische Stabilität des Hüttensandglases /71/. Netzbildner, wie beispielsweise Si, liegen in tetraedrischer Koordination vor. Netzwerkwandler, wie z. B. Ca, weisen dagegen höhere Koordinationszahlen auf und verringern dadurch die Anzahl an Sauerstoffbrücken zwischen den Silicaten /72, 73/ bzw. erhöhen den ionischen Charakter der SiO_4 -Baugruppen und vermindern somit den Polymerisationsgrad der Silicate /74/. Ein hoher Polymerisationsgrad führt nach diesem Ansatz zu einer Verringerung des Reaktionsvermögens /48, 75, 76/. Hingegen verringert sich die chemische Beständigkeit mit abnehmendem Vernetzungsgrad, d. h. mit steigendem Auftreten kurzkettiger Silicatstrukturen bis hin zu monomeren SiO_4 -Tetraedern /22, 28/. Entsprechend lassen sich mit Methoden, die ein Maß für die Anzahl an Strukturdefekten in Festkörpern liefern, Abhängigkeiten zwischen dem Vernetzungsgrad und der hydraulischen Aktivität von Schlacken beschreiben /77, 78/. Insgesamt wird durch eine Vielzahl neuerer, kernresonanzspektroskopischer Untersuchungen belegt, dass der Vernetzungsgrad der SiO_4 -Gruppen in glasig erstarrten Hochofenschlacken sehr gering ist und die Glasstruktur größtenteils von monomeren, allenfalls noch wenigen dimeren Einheiten geprägt ist. Zudem lassen sich Schlackegläser mit melilithischer Zusammensetzung wegen des hohen Anteils an netzwerkandelnden Komponenten, deren Stabilität überwiegend auf ionischen Bindungen zwischen den netzwerkandelnden Kationen und einfachen SiO_4 -Einheiten beruht, regelrecht als „Invert-Gläser“ beschreiben /60, 79, 80, 81/.

Um die Bedeutung von Unterschieden in der Glasstruktur von Hüttensanden für die Reaktivität zu verstehen, lässt sich die hydraulische Hüttensandreaktion auch als Glaskorrosion betrachten. Nach zusammenfassenden Beschreibungen vielfältiger Erfahrungen zum chemischen Angriff auf Glas kann die Glaskorrosion allgemein auf die beiden Grundvorgänge der Auflösung und der Auslaugung zurückgeführt werden /82, 83/. Dieses Hydratationsmodell, nach dem Bestandteile der granulierten Schlacke in Lösung gehen und dann zu Hydratationsprodukten rekombinieren, geht auf Le Chatelier zurück /84, 85/. Bei alkalischem Angriff liegen vorwiegend auflösende Mechanismen vor, bei denen die Freisetzung von Glasbestandteilen mit einer Zerstörung des silicatischen Netzwerks verbunden ist. Ein saurer Angriff führt hingegen meist zur Auslaugung durch Ionenaustausch von Hydronium-Ionen gegen mobile kationische Glasbestandteile, ohne dass die silicatische Netzwerkstruktur aufgelöst wird. Ein neutraler Angriff, beispielsweise durch Wasser, kann schließlich sowohl Auflösungs- als auch Auslaugreaktionen hervorrufen. Während die Reaktionsrate bei alkalischem Angriff meist proportional zur Reaktionszeit verläuft, liegt beim sauren Angriff in der Regel ein diffusionsgesteuerter Prozess vor, dessen Umsatz einer \sqrt{t} -Abhängigkeit folgt /86/. Dabei ist die Reaktionsrate noch von weiteren Faktoren abhängig, beispielsweise ob Reaktionsprodukte entzogen werden oder im System verbleiben. So ist durch die Bildung von Reaktionsprodukten an der Oberfläche hydratisierender Hüttensandkörner unter anderem eine Behinderung des weiteren Stofftransports und damit des Reaktionsfortschritts möglich.

Bei den auf der Netzwerkhypothese beruhenden Betrachtungen zur Korrosion von Hüttensandglas bleibt zunächst unberücksichtigt, welche Reaktionsprodukte infolge der Hydratation

gebildet werden. Ebenso gehen Betrachtungen zu submikroskopischen Inhomogenitäten bzw. thermodynamisch bedingten Domänen in Gläsern über das Modell der Netzwerk-Hypothese hinaus /65, 87, 88/. Die Existenz derartiger Domänen kann jedoch als gesichert angesehen werden und ist vor allem aus der Entwicklung von Glas-Keramiken bekannt /89, 90, 91, 92/. Dort werden den Hauptbestandteilen des silicatischen Stoffsystems gezielt keimbildende Substanzen zugesetzt, um eine kontrollierte Kristallisation bei der thermischen Behandlung im Zuge der Herstellung zu ermöglichen. Diese Kristallisationskeime schwächen die Glasstruktur und erhöhen damit das Reaktionsvermögen. Ähnliches kann auch für Fehlstellen und mikroskopisch feine Differenzierungen der Glaszusammensetzung in Form von Entmischungen oder Domänen angenommen werden.

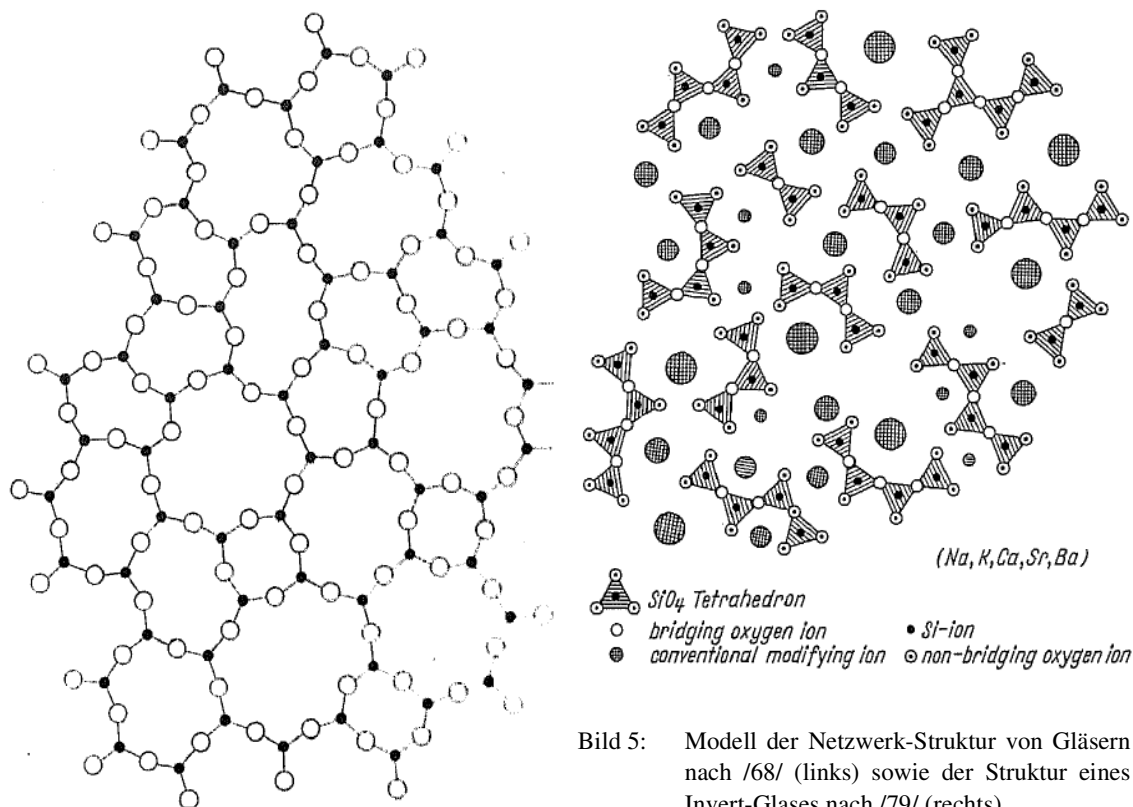


Bild 5: Modell der Netzwerk-Struktur von Gläsern nach /68/ (links) sowie der Struktur eines Invert-Glases nach /79/ (rechts)

Darüber hinaus kann in Hochofenschlacken nicht immer allen Glasbestandteilen eine eindeutig netzwerkbildende oder -wandelnde Eigenschaft zugeschrieben werden. Insbesondere die Elemente Mg, Al, Ti und Mn können unterschiedliche Koordinationszahlen besitzen. Entsprechend vielfältig sind die beobachteten Auswirkungen dieser Bestandteile auf die Eigenschaften hüttensandhaltiger Zemente /22, 46, 93, 94/. Die Ausbildung festigkeitsbildender Phasen aus den Zersetzungsprodukten eines Hüttensandglases kann jedoch als Grundvoraussetzung für einen günstigen Einfluss auf die Zementeigenschaften angesehen werden /33, 34/.

2.1.4 Bedeutung der Granulometrie

Außer vom Chemismus, dem Glasgehalt und kristallinen Bestandteilen wird der Festigkeitsbeitrag von Hüttensand im Zement durch seine Feinheit und Kornverteilung bestimmt /75, 95, 96/. Es konnte vielfach bestätigt werden, dass der festigkeitssteigernde Einfluss einer hohen

Hüttensandfeinheit mit einer erhöhten Feinheit der Porenstruktur und einer Reduzierung des Gesamtporenvolumens im Beton im Zusammenhang steht /97, 98/.

Bei gemeinsamer Vermahlung von Hüttensand und Zementklinker reichert sich der Hüttensand in der Grobfraktion an. Bei getrennter Mahlung lassen sich die Kornverteilungen von Klinker und Hüttensand aufeinander abstimmen. Auf diese Weise lassen sich verbesserte Anfangsfestigkeiten von Hochofenzementen erzielen. Dabei wird einer erhöhten Feinheit des Hüttensandmehls ein günstigerer Effekt zugeschrieben als einer erhöhten Klinkerfeinheit /99, 100, 101/. Allerdings ist für die gegenüber Klinker feinere Aufmahlung ein zusätzlicher Energieaufwand erforderlich /102, 103, 104/. Ein effektiver Weg zur Anhebung der Frühfestigkeit hüttensandhaltiger Zemente bei gleich bleibender 28-Tage-Festigkeit konnte durch die Nutzung von Feinsthüttensanden mit spezifischen Oberflächen $> 8000 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine erzielt werden /105/. Dabei wurde neben Feinsthüttensand und Klinkermehl auch Hüttensandgrieß zur Optimierung der Korngrößenverteilung verwendet.

2.1.5 Weitere mögliche Einflussgrößen

Ausgehend von der Betrachtung der betriebstechnischen Randbedingungen bei der Herstellung von Hüttensand sind weitere Parameter denkbar, die sich auf die Konstitution von Hüttensand auswirken können. Dazu gehören beispielsweise die Granulationstemperatur und die Kühlrate. So wurden in /106/ drei verschiedene Hüttensande mit vergleichbar hohem Glasgehalt und ähnlicher chemischer Zusammensetzung untersucht, die sich in ihrer Reaktivität deutlich voneinander unterschieden, ohne dass die Ursache hierfür anhand gängiger Kenngrößen bestimmt werden konnte. Die unterschiedliche Wärmefreisetzung im hydratisierenden Zement und auch bei Anregung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurde daher auf eine nicht näher beschriebene Veränderung des Glaszustandes zurückgeführt, die mit den Granulationsbedingungen in Zusammenhang stehen könnte.

Die Mehrzahl der vorliegenden Untersuchungen hat jedoch gezeigt, dass die Granulationsbedingungen nicht losgelöst von den bereits genannten Parametern der chemischen Zusammensetzung, dem Glasgehalt und der Glasstruktur betrachtet werden können. So ist zu erwarten, dass eine niedrige, also nur wenig oberhalb der Liquidus-Temperatur befindliche, Abschrecktemperatur der Schlacke ebenso zu einer Erhöhung des kristallinen Anteils führen kann wie eine verminderte Kühlrate bzw. Wärmeabfuhr durch reduzierte Wassermengen oder auch durch eine erhöhte Wassertemperatur. Andererseits sind bei Untersuchungen in industriellem Maßstab die verfahrenstechnischen Gegebenheiten an einem bestehenden Hochofen nicht in beliebigem Maße veränderbar. Beispielsweise ist die räumliche Entfernung der Granulationseinrichtung zur Abstichstelle des Hochofens meist vorgegeben, so dass die Abschrecktemperatur von der Fließgeschwindigkeit, d. h. der Viskosität der Schlacke, und somit auch von ihrer chemischen Zusammensetzung abhängt. Signifikante Einflüsse der Granulationstemperatur auf die Reaktivität von Hüttensand konnten daher bislang nicht eindeutig nachgewiesen werden. Hinweise früherer Untersuchungen auf derartige Zusammenhänge /20/ ließen sich auf Unterschiede in der Basizität der untersuchten Schlacken als eigentliche Ursache für unterschiedliche Festigkeitsbeiträge zurückführen. Daraufhin wurden in /107/ vorgegebene industrielle Hüttensande im Labor aufgeschmolzen, erneut granuliert und dabei die Abschrecktemperaturen gezielt zwischen 1410 und 1700 °C variiert. Die resultierenden Druckfestigkeitsbeiträge der umgeschmolzenen Hüttensande unterschieden sich nicht nennenswert voneinander, und auch im Vergleich zu den ursprünglichen Hüttensanden ließen sich keine systematischen Veränderungen nachweisen.

Versuche in /47/ zur Variation der Kühlrate bei der Granulation synthetischer Schlacken ergaben ebenfalls, dass der Einfluss der Kühlgeschwindigkeit auf die Hydratationsrate in starkem Maße von der chemischen Zusammensetzung und auch vom Glasanteil der Schlacken überprägt wird. Dort gelang es nur bei stark basischen Schlacken, Glasgehalte von bis zu 81 % zu erreichen, während die weniger basischen Schlacken teils deutlich niedrigere Glasgehalte aufwiesen.

In /108/ konnten Gläser mit unterschiedlicher Basizität erschmolzen werden, bei denen die Erhöhung der Kühlrate zu einer Beschleunigung der Reaktion in Calciumhydroxid-Lösung führte. Dieser Effekt war bei verschiedenen Glaszusammensetzungen unterschiedlich stark ausgeprägt. Hinweise auf die erzielten Glasgehalte sind nicht erwähnt.

Bei der Granulation zweier industrieller Hochofenschlacken mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung wurde die Abschrecktemperatur variiert /109/. Bei beiden Schlacken führte die Verringerung der Granulationstemperatur von 1537 auf 1479 °C zur Verminderung des Festigkeitsbeitrags im Zement in der Größenordnung von 10 bis 40 %. Welche Glasgehalte in den unterschiedlich abgeschreckten Hüttensanden vorlagen, ist wiederum nicht verzeichnet.

Untersuchungen an glasig erstarrten synthetischen Schlacken in /110/ haben gezeigt, dass die Glasstruktur durch die Kühlrate beeinflusst wird. Die erhöhte Reaktivität von schnell gekühlten Schlacken wurde mit der mittels Thermolumineszenz bestimmten Anzahl von Defektstellen im Glas korreliert. Eine Übertragung der Ergebnisse auf industrielle Schlacken ließ sich jedoch nicht eindeutig vollziehen /111/. Röntgenkleinwinkelstreuungs-Untersuchungen an unterschiedlich schnell gekühlten silicatischen Gläsern /112/ zeigen einen Einfluss der Kühlrate auf die Ausbildung von submikroskopischen Strukturen und bestätigen, dass langsame Kühlgeschwindigkeiten zu dichteren Glasstrukturen führen als schnelle Kühlraten mit entsprechender Unordnung und vergleichsweise geringer Elektronendichte im Glas /113/.

2.1.6 Erfahrungen mit lumineszenzanalytischen Methoden

In verschiedenen, überwiegend geowissenschaftlichen Bereichen besteht bereits weit reichende Kenntnis über die Zusammenhänge zwischen Entstehungsbedingungen, chemischen und kristallographischen Merkmalen und der Lumineszenz von Festkörpern. So wurden mit Hilfe der Kathodolumineszenz neben der Analyse natürlicher Minerale /114, 115, 116/ beispielsweise Braunkohlenflugaschen /117/, Feuerfest-Materialien /118/ und auch Verbrennungsschlacken /119/ als industrielle Reststoffe charakterisiert. Erste Beschreibungen der Lumineszenz von Schlacken aus der Stahlindustrie finden sich in /120/. Schließlich ist es möglich, die Kathodolumineszenz-Mikroskopie in Verbindung mit einem rechnergestützten Bildanalyse-System zu nutzen, um die Häufigkeit unterschiedlich lumineszierender Phasen in Gesteinsproben quantitativ zu bestimmen. Derartige Untersuchungen sind bereits erfolgreich bei der Analyse unterschiedlicher Sandsteinproben zum Einsatz gekommen /121/.

Allgemein betrachtet geht das Phänomen der Lumineszenz auf die Anregung elektronischer Zustände durch Photonen, Elektronen, Röntgenstrahlen oder anderer Energieformen zurück. Eine Beschreibung der Prozesse, die in lumineszierenden Festkörpern stattfinden, gelingt mit Hilfe einer kombinierten Betrachtung der elektronischen Zustände anhand des Bändermodells und der Ligandenfeld-Theorie /122, 123/. Demnach liegen in der energetischen Lücke zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband lumineszierender Isolatoren und Halbleiter Energieniveaus, die auf der Existenz von Aktivatorzentren in der Festkörperstruktur beruhen.

Die Anregung erfolgt, indem Elektronen aus dem Valenzband auf eines dieser Zwischenniveaus befördert werden. Im Anschluss daran können sie über eine stufenweise Abgabe ihrer Anregungsenergie durch Aussendung von sichtbarem Licht wieder in den Grundzustand gelangen. Bei den Aktivatorzentren handelt es sich entweder um so genannte intrinsische Lumineszenz-Zentren, die Bestandteil der atomaren Festkörperstruktur selbst sind, oder um extrinsische Zentren in Kristallstrukturen, deren Defekte von Verunreinigungen mit Fremdionen hervorgerufen werden.

Durch die Entwicklung geeigneter Detektoren wurden die Voraussetzungen geschaffen, zusätzlich zur rein qualitativen bzw. visuellen Beurteilung auch die Intensität der Lumineszenz und ihre spektrale Verteilung aufzuzeichnen. In silicatischen Strukturen kann eine Vielzahl unterschiedlicher Lumineszenzbanden auftreten /122/. Bei Untersuchungen an Schlacke-Gläsern aus einer Eisenhütte wurden breite Banden bei ~ 325-430 nm nachgewiesen und Fehlstellen in SiO_4 -Tetraedern zugeordnet /124/. Im Einklang mit Untersuchungsergebnissen an natürlichen Gesteinsgläsern /125/ zeigten sich dabei hohe SiO_2 -Gehalte in hell lumineszierenden Bereichen gegenüber niedrigen SiO_2 -Gehalten in dunklen Bereichen. Ein KL-Emissionsband bei ~ 640 nm scheint einer Mn^{2+} -Aktivierung und hohen Mn/Fe-Verhältnissen bei insgesamt niedrigen Fe-Gehalten im Glas zu entsprechen. Aus den Untersuchungen geht weiterhin hervor, dass die Gelbfärbung infolge einer Verwitterung nicht mit einer vollständigen Auflösung des Glas-Netzwerks verbunden ist, sondern auf der Auslaugung von Kationen (Na, K, Ca, Al) infolge der Einwirkung von H_2O beruht. Demgegenüber wurde eine Auflösung der Glasstruktur an den Partikeloberflächen durch Freisetzung von Si in das Porenwasser nur infolge eines alkalischen Angriffs auf das Glas beobachtet und für typisch befunden. Die verhältnismäßig geringen Umsatzraten der Ca-reichen Gläser belegen die Bildung von passivierenden Schichten, beispielsweise aus Calciumsilicathydrat, wie in /83/ beschrieben.

2.2 Bestimmung des Hüttensandgehalts im Zement

Zur Bestimmung des Hüttensandgehalts in Zementen haben sich mehrere Methoden etabliert, deren Einsetzbarkeit von verschiedenen Randbedingungen abhängt. Die Möglichkeiten und Grenzen der einzelnen Methoden werden im Folgenden näher beschrieben.

2.2.1 Bestimmung anhand chemischer Leitverbindungen

Sofern die Bestandteile des zu untersuchenden Zements einzeln verfügbar sind, kann die Zementzusammensetzung anhand der chemischen Analyse der Ausgangsstoffe und der Zementprobe bestimmt werden. Durch Auswahl geeigneter chemischer Leitverbindungen, beispielsweise CaO für die Klinkerkomponente, Al_2O_3 für die Hüttensandkomponente, SO_3 für Sulfatträger, lässt sich ein lineares Gleichungssystem aufstellen, das die Gehalte der gewählten Verbindungen in jedem Einsatzstoff sowie dem Zement selbst enthält. Die Summe der Gehalte jeder Leitverbindung im Gleichungssystem, jeweils multipliziert mit dessen Anteil im Zement, muss genau 100 M.-% ergeben. Neben der Verfügbarkeit aller Zementbestandteile muss außerdem die Voraussetzung erfüllt sein, dass die analysierten Ausgangsstoffe tatsächlich den im Zement vorhandenen Bestandteilen entsprechen. Dadurch ist der Aufwand für diese Methode vergleichsweise hoch, da zu jeder Bestimmung im Regelfall mehrere separate Analysen erforderlich sind. Für den Einsatz in Zementwerken ist diese Methode dennoch geeignet, da alle Ausgangsstoffe dort in der Regel gut bekannt sind.

2.2.2 Dichtentrennverfahren

In der europäischen Vornorm DIN V ENV 196-4 /126/ werden Prüfverfahren zur quantitativen Bestimmung der Bestandteile von Zementen beschrieben. Eines der dort genannten Verfahren beruht auf der Separierung der Bestandteile nach ihrer Dichte ρ /127, 128/. In diesem Verfahren werden durch Mischen von Diiodmethan ($\rho = 3,31 - 3,32 \text{ g/cm}^3$), Dibutylphthalat ($\rho = 1,04 \text{ g/cm}^3$) und Bromoform ($\rho = 2,88 - 2,89 \text{ g/cm}^3$) so genannte Schwereflüssigkeiten hergestellt, die eine Dichtentrennung der Zementbestandteile ermöglichen. Dieses Verfahren wird praktisch nicht eingesetzt, weil die Schwereflüssigkeiten gesundheitsschädlich, umweltschädlich bzw. giftig sind.

2.2.3 Selektives Löseverfahren

Als Referenzverfahren ist im Entwurf der europäischen Norm zur Bestimmung der Zementbestandteile das selektive Löseverfahren beschrieben /126/. Zur Bestimmung des Hüttensandgehalts wird hier die unterschiedliche Löslichkeit von Hüttensandglas in Ethyldiamintetraessigsäure (EDTE) und in Salpetersäure ausgenutzt. Bei der Behandlung einer Zementprobe mit EDTE-Lösung bleibt der Hüttensand im Rückstand, während er durch HNO_3 aufgelöst wird. Aus den Differenzen der Rückstände lässt sich der Hüttensandgehalt im Zement ermitteln. Zusätzlich zu den eigentlichen Löseschritten in Salpetersäure und in EDTE sieht die Vornorm bei Hüttensandgehalten über 30 M.-% eine Sulfidbestimmung am Zement und auch am EDTE-Rückstand als Korrekturschritt vor. Trotz dieser Maßnahmen ist zu beachten, dass kristalline Hüttensandbestandteile sich auch in Salpetersäure nicht immer vollständig auflösen. Dadurch können Bestimmungsfelder bei geringen Glasgehalten der Hüttensandkomponente entstehen. Von Nachteil ist außerdem der hohe Arbeitsaufwand dieses Verfahrens, das daher in den Werken nur selten zur Anwendung kommt.

2.2.4 Mikroskopisches Verfahren

Das mikroskopische Auszählen der Hüttensand- und Klinkerpartikel im Zement ist in der Zementprüfnorm DIN 1164-31:1990 /129/ beschrieben. Die Untersuchung erfolgt an einer abgesiebten Kornfraktion. In der Regel ist jedoch davon auszugehen, dass die Zusammensetzungen dieser Kornfraktion und des unfraktionierten Zements nicht identisch sind. Das Zählresultat muss daher mit Hilfe der chemischen Analysen der Fraktion und des Zements korrigiert werden /130, 131/. Das mikroskopische Verfahren ist allerdings nicht für Zemente geeignet, die durch getrenntes Mahlen und anschließendes Mischen der Bestandteile hergestellt worden sind. Bei diesen Zementen unterscheiden sich die Feinheiten der einzelnen Bestandteile vielfach so stark voneinander, dass Klinker und Hüttensand in unterschiedlichen Kornfraktionen extrem angereichert sein können. Der Unterschied zwischen den Zusammensetzungen der ausgezählten Fraktion und des Zements ist in diesen Fällen so groß, dass im Zuge der Korrekturrechnung erhebliche Einbußen in der Genauigkeit entstehen. Dadurch können sich aus der Kombination des statistischen Fehlers beim Auszählen mit den chemischen Analysefehlern absolute Fehler von mehreren M.-% für das mikroskopische Verfahren ergeben. Ähnlich wie das selektive Löseverfahren ist auch die Mikroskopie in den Zementwerken nur wenig verbreitet, da der Arbeitsaufwand dieser Methode ebenfalls verhältnismäßig hoch ist.

2.2.5 Röntgendiffraktometrische Ansätze

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie ergeben sich mehrere Möglichkeiten, den Hüttensandgehalt im Zement zu bestimmen. Dabei ist vor allem zu berücksichtigen, dass Beugungsreflexe in Röntgendiffraktogrammen, die zur quantitativen Phasenanalyse herangezogen werden können, ausschließlich von kristallinen Substanzen erzeugt werden. Demgegenüber sind röntgenamorphe Substanzen, wie z. B. Hüttensandglas, in einem Diffraktogramm allenfalls an einer Erhöhung der Untergrundintensität erkennbar. Eine unmittelbare Bestimmung des Hüttensandgehalts allein über die Beugungsreflexe ist also nicht möglich. Auch eine Kristallisation des Hüttensandanteils im Zement durch thermische Behandlung mit anschließender Auswertung der neugebildeten Melilith-Beugungssignale hat sich als nicht praktikabel herausgestellt, da der kristallisierende Hüttensand gleichzeitig auch Reaktionen mit den weiteren Zementbestandteilen eingeht /132/. Dennoch bestehen verschiedene Möglichkeiten, den Hüttensandanteil mit Hilfe der Röntgenbeugung systematisch und mit vergleichsweise geringem Aufwand zu bestimmen. Die verschiedenen Ansätze hierzu sind im Folgenden beschrieben.

Bestimmung des Hüttensandanteils über die Untergrunderhöhung

Der Beitrag des Hüttensands zum Röntgendiffraktogramm eines Portlandhütten- oder Hochofenzements äußert sich im Wesentlichen durch eine Erhöhung des Untergrunds unter den eigentlichen Beugungspeaks in einem Winkelbereich von etwa 22 bis 38° (2 Theta). Die Fläche dieses Glasbuckels nimmt mit steigendem Hüttensandanteil zu. Gleichzeitig verringern sich die Signalintensitäten der kristallinen Klinkerphasen mit steigendem Hüttensandgehalt.

Die Erhöhung des Untergrunds kann als Maß für den Hüttensandgehalt genutzt werden, indem die Fläche des Glasbuckels bestimmt wird. Dies ist beispielsweise möglich, wenn bei einer Rietveld-Auswertung nicht nur die Parameter der kristallinen Zementbestandteile verfeinert werden, sondern zusätzlich der Glasbuckel mit Hilfe eines breiten Peaks mathematisch beschrieben wird. Diese Methode hat den Vorteil, dass die berechnete Buckelfläche ohne störende Einflüsse der kristallinen Zementbestandteile oder der messtechnischen Beiträge zum Untergrund ermittelt wird.

Das in der britischen Norm BS 6699 /133/ beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Glasgehalts von Hüttensand beruht ebenfalls auf der Auswertung der integralen Glasbuckel-Intensität, allerdings ohne Rietveld-Verfeinerung. In /134/ ist eine Übertragung dieses Prinzips auf hüttensandhaltige Zemente beschrieben, bei der allerdings wiederum ohne Nutzung der Rietveld-Methode das Röntgendiffraktogramm eines Hüttenzements in die Anteile der Portlandzementkomponente und der Hüttensandkomponente zerlegt wird. Die Messgenauigkeit kann jedoch mit der Rietveld-Methode deutlich verbessert werden, die außerdem in der Praxis mit geringem Zeitaufwand ausführbar ist und sich automatisieren lässt /135/.

Zielführend ist aber auch die direkte Betrachtung der absoluten Intensität in einem Bereich des Glasbuckels, der nicht von Beugungspeaks überlagert ist. Die Beugungsintensität an diesen Stellen kann als Maß für den Hüttensandgehalt kalibriert werden. Günstige Winkellagen bei der Verwendung von CuK α -Strahlung (Wellenlänge $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) sind beispielsweise die Positionen bei ca. 28,5 oder bei ca. 30,5° (2 Theta). In /136/ ist eine derartige Methode beschrieben, bei der das Verhältnis der Untergrundintensitäten bei 30,6 und bei 22,5° (2 Theta) erfolgreich für Hüttensandgehalte bis 70 M.-% kalibriert werden konnte.

Alle ausschließlich auf der Untergrunderhöhung basierenden Methoden zur Bestimmung des Hüttensandgehalts können nur dann angewendet werden, wenn der Glasanteil des Hüttensands konstant ist. Eine weitere Voraussetzung für die Anwendbarkeit einer Kalibrierung bei der Bewertung von röntgendiffraktometrischen Intensitäten ist, dass die chemische Zusammensetzung der Probenbestandteile bekannt ist und mit den Bestandteilen in den Kalibrierproben übereinstimmt. Das Absorptionsvermögen für Röntgenstrahlung ist als Materialkonstante μ^* unmittelbar von der chemischen Zusammensetzung abhängig. Ein Auszug verfügbarer Zahlenwerte für die Massenschwächungskoeffizienten der in den vorliegenden Untersuchungen relevanten Elemente und Oxide ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Die zugrunde liegenden Daten sind den „International Tables for Crystallography“ der IUCr /137/ entnommen. Dort wird darauf hingewiesen, dass es sich um theoretisch berechnete Werte handelt mit der Annahme, dass keine Wechselwirkungen mit anderen Atomen bestehen. Experimentelle Vergleichsdaten, die an kondensierter Materie ermittelt wurden, können im Einzelfall davon abweichen.

Tabelle 1 Massenschwächungskoeffizienten μ^* verschiedener chemischer Elemente bzw. Verbindungen für CuK α -Strahlung (Zahlenwerte in cm²/g)

Element	μ^*	Verbindung	μ^*
Na	29,7	Na ₂ O	25,0
Mg	40,0	MgO	28,7
Al	49,6	Al ₂ O ₃	31,7
Si	63,7	SiO ₂	35,9
P	75,5	P ₂ O ₅	39,4
S	93,3	SO ₃	44,3
K	145	K ₂ O	122,3
Ca	170	CaO	124,8
Ti	200	TiO ₂	124,5
Mn	270	Mn ₂ O ₃	191,4
Fe	302	Fe ₂ O ₃	214,7

Bei Mischungen unterschiedlich stark absorbierender Stoffe liegt für jedes Mischungsverhältnis eine andere Stärke der Wechselwirkung zwischen Probe und Röntgenstrahl vor. Dies führt zu einer Abweichung der Kalibrierfunktion von dem idealen, geradlinigen Verlauf (Bild 6). Die Stärke der Krümmung wird vom Verhältnis der Massenschwächungskoeffizienten der gemischten Bestandteile bestimmt /138/. Daraus ergibt sich für die Praxis der Hüttensandbestimmung mittels Röntgenbeugung ohne Rietveld-Auswertung zunächst die Randbedingung, dass die Kalibrierproben und die zu bestimmenden Zemente aus den gleichen, chemisch möglichst identischen Ausgangsstoffen bestehen müssen.

Tabelle 2 enthält für die derzeit auf dem deutschen Markt befindlichen Portland-, Portlandhütten- und Hochofenzemente sowie für Hüttensande durchschnittliche Massenschwächungskoeffizienten, die aus den Literaturdaten für die jeweilige chemische Zusammensetzung errechnet sind. Weiterhin sind in der Tabelle Minimal- und Maximalwerte für das Absorptionsvermögen μ angegeben, die aus den zugrunde liegenden statistischen Erhebungen resultieren. Die jeweils angenommenen Dichten sind aus den in /126/ angegebenen Erfahrungswerten für Klinker ($\rho = 3,15$ g/cm³) bzw. Hüttensand ($\rho = 2,87$ g/cm³) errechnet. An den tabellierten Werten ist zunächst eine systematische Abhängigkeit der resultierenden Absorption vom Hüttensandgehalt erkennbar, die darauf beruht, dass die Massenschwächung von CuK α -Strahlung durch Hüttensand generell ein niedrigeres Niveau aufweist als die Massenschwächung durch

Klinker. Weiterhin ergeben sich aber auch unterschiedliche Massenschwächungen sowohl bei Portlandzementen als auch bei Hüttensanden unterschiedlicher Herkunft. Maßgeblichen Einfluss auf die Stärke der Röntgenabsorption haben in den vorliegenden chemischen Systemen vor allem die Elemente Ca, Si und Fe. Ob eine Kalibrierreihe noch hinreichende Gültigkeit behalten kann, wenn die Klinker- oder die Hüttensandkomponente ausgetauscht wird, hängt demnach in erster Linie davon ab, wie vergleichbar die chemischen Zusammensetzungen der ausgetauschten Bestandteile miteinander sind. Im Einzelfall ist zu überprüfen, ob die Erstellung eines neuen Satzes von Kalibrierproben erforderlich ist.

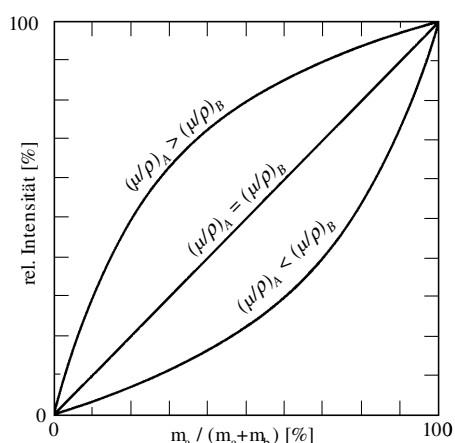


Bild 6: Verhältnis der Beiträge von Röntgenintensitäten zweier Substanzen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis und von den Massenschwächungskoeffizienten /138/

Doch auch von der Wahl der Röntgenröhre selbst bzw. des jeweiligen Anodenmaterials ist ein erheblicher Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahl und Probe zu erwarten. So ist das Maß der Absorption nicht nur von der chemischen Probenzusammensetzung, sondern auch von der Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung abhängig. In Tabelle 3 sind die Größenordnungen der zu erwartenden Absorptionskoeffizienten bei der Verwendung unterschiedlicher Anodenmaterialien angegeben. Als Grundlage dieser Zusammenstellung wurden wiederum die aktuellen statistischen Erhebungen über die durchschnittliche Zusammensetzung der in Deutschland verfügbaren Hüttensande, Portland-, Portlandhütten- und Hochofenzemente herangezogen und mit den in /137/ angegebenen Massenschwächungskoeffizienten unter Berücksichtigung der jeweils anzunehmenden Dichten verrechnet.

Tabelle 2 Anhand der durchschnittlichen chemischen Zusammensetzung errechnete Massenschwächungskoeffizienten μ^* sowie daraus anhand der zu erwartenden Dichten ρ abgeleitete Absorptionskoeffizienten μ von verschiedenen Zementarten und von Hüttensand für CuK α -Strahlung (Zahlenwerte in cm²/g bzw. cm⁻¹)

	μ^*_{\min}	μ^*_{\varnothing}	μ^*_{\max}	ρ_{\min}	ρ_{\varnothing}	ρ_{\max}	μ_{\min}	μ_{\varnothing}	μ_{\max}
CEM I	94,4	97,1	100,9	3,136	3,143	3,150	296,0	305,1	317,9
CEM II/A-S	92,7	94,2	95,3	3,094	3,114	3,133	286,8	293,2	298,6
CEM II/B-S	88,3	90,6	96,0	3,052	3,072	3,091	269,4	278,2	296,8
CEM III/A	76,3	85,5	90,2	2,968	3,009	3,049	226,4	257,4	275,0
CEM III/B	75,5	81,4	85,5	2,926	2,946	2,965	220,8	239,7	253,4
CEM III/C	75,5	77,5	79,0	2,884	2,904	2,923	217,6	225,1	231,0
Hüttensand	68,7	74,2	77,4	2,87			197,2	212,9	225,6

Schließlich wird die Untergrundintensität nicht nur von den Massenschwächungskoeffizienten der unterschiedlichen Zementbestandteile, sondern auch von der Messkonfiguration beeinflusst. Röntgenpulverdiffraktometer zur Durchführung von Messungen in Bragg-Brentano-Anordnung sind idealerweise so konfiguriert, dass aus dem Emissionsspektrum der Röntgenröhre ein möglichst monochromatisches Strahlenbündel separiert wird. Dies geschieht entweder mit einem geeigneten Filterblech oder mit einem Monochromator. Zusätzlich ist die Empfindlichkeit des Detektors auf ein möglichst schmales Energie- bzw. Wellenlängenfenster eingestellt. Charakteristisch für Diffraktometersysteme mit Filter ist ein verhältnismäßig hoher Untergrund gegenüber Goniometern mit Monochromator, da keine scharfe Trennung der charakteristischen Wellenlänge aus dem Röhrenspektrum erfolgt. Zudem ist, mit dem Ziel möglichst hoher Zählausbeute, die Diskriminatoreinstellung des Detektors meist so eingestellt, dass der Energiebereich der beobachteten Röntgenlinie möglichst vollständig erfasst wird, dadurch aber auch mögliche Intensitätsbeiträge benachbarter Linien noch anteilig miterfasst werden. Ob eine bestimmte Messkonfiguration besonders geeignet ist, die störenden Einflüsse unterschiedlich starker Absorption der einzelnen Zementbestandteile bei der röntgendiffraktometrischen Bestimmung des Hüttensandgehalts zu minimieren, ist bislang nicht bekannt.

Tabelle 3 Anhand der durchschnittlichen chemischen Zusammensetzung und der zu erwartenden Dichten abgeleitete Absorptionskoeffizienten μ von verschiedenen Zementarten und von Hüttensand für unterschiedliche Strahlungsarten bzw. Wellenlängen λ (Zahlenwerte in cm^{-1})

	μ_{\varnothing} (AgK α) ($\lambda = 0,5608 \text{ \AA}$)	μ_{\varnothing} (MoK α) ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$)	μ_{\varnothing} (CoK α) ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$)	μ_{\varnothing} (FeK α) ($\lambda = 1,9373 \text{ \AA}$)	μ_{\varnothing} (CrK α) ($\lambda = 2,2909 \text{ \AA}$)
CEM I	17,6	34,5	466,1	471,6	846,1
CEM II/A-S	16,9	33,1	448,0	452,5	814,1
CEM II/B-S	16,0	31,3	424,5	428,6	778,6
CEM III/A	14,7	28,9	392,2	396,2	726,3
CEM III/B	13,7	26,8	364,5	368,1	683,9
CEM III/C	12,8	25,1	341,9	344,7	646,6
Hüttensand	12,1	23,7	322,6	323,6	618,4

In /139/ wird ein Ansatz zur Bestimmung des Glasgehalts in Flugaschen und Schlacken beschrieben, bei dem nicht die Intensität des Glasbuckels, sondern die integrale Beugungsintensität einer charakteristischen kristallinen Phase ausgewertet und in Beziehung zur Beugungsintensität eines inneren Standards gesetzt wird. Der Verlauf der Kalibrierkurven dieser Untersuchungen zeigt, dass auch hier Einflüsse unterschiedlicher Absorption der eingesetzten Stoffe vorliegen und die Bestimmungsgenauigkeit herabsetzen.

Rietveld-Verfeinerung mit innerem Standard

Die Rietveld-Verfeinerung wurde ursprünglich entwickelt, um Kristallstrukturen anhand von Beugungsdaten näher zu beschreiben /140/. Wesentliches Element der Rietveld-Methode ist ein mathematischer Algorithmus, der dazu dient, aus vorgegebenen Kristallstruktur-Vorschlägen ein Diffraktogramm zu berechnen und diese Simulation mit den Daten eines gemessenen Diffraktogramms zu vergleichen. Durch systematische Veränderung vorab zu benennender Größen wird das berechnete Diffraktogramm nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate der Messung so weit angepasst, bis eine bestmögliche Übereinstimmung erreicht ist. Auf diese Weise resultieren neben den durch die Anpassung verfeinerten Strukturmodellen auch die quantitativen Anteile der kristallinen Phasen. Dabei ist die Rietveld-Methode so konzipiert, dass die Summe aller berücksichtigten Kristallphasen 100 M.-% ergibt, unabhän-

gig davon, ob noch weitere Bestandteile vorhanden sind oder nicht. Dennoch kann auch der Anteil röntgenamorpher Stoffe bestimmt werden, wenn der Probe ein kristalliner innerer Standard (Spike) zugegeben wird /141/. Dabei ist die Auswahl der Spike-Substanz zunächst unerheblich, sofern das Material vollständig kristallin ist. Der Auswertung liegt zugrunde, dass bei der Rietveld-Verfeinerung die Summe aller berücksichtigten kristallinen Bestandteile zu 100 M.-% angegeben wird. Der amorphe Anteil bleibt dabei unberücksichtigt. Ergibt sich rechnerisch ein höherer Gehalt des Spikes, als tatsächlich zugemischt wurde, so lässt sich daraus bei bekannter Spike-Einwaage der nicht mitverfeinerte Anteil A anhand folgender Gleichung berechnen:

$$A = \frac{1 - W_S/R_S}{100 - W_S} \cdot 10^4 \% \quad /142/$$

mit

W_S : eingewogener Spike-Anteil [M.-%]

R_S : nach Rietveld berechneter Spike-Anteil [M.-%]

Auf diese Weise kann auch der Gehalt des weitgehend glasig erstarrten und damit röntgenamorphen Hüttensands in Zement bestimmt werden. Etwaige kristalline Anteile bestehen in den derzeit in Mitteleuropa verwendeten Hüttensanden erfahrungsgemäß meist aus Merwinith, Melilith oder Bredigit. Da diese Phasen nicht in der Klinkerkomponente genormter Zemente vorkommen, können auch die Gehalte teilkristalliner Hüttensande mit Hilfe der Methode des inneren Standards korrekt bestimmt werden. Die nicht mitverfeinerten kristallinen Schlackebestandteile werden hierbei automatisch dem Hüttensand zugerechnet.

Die optimale Menge des zugemischten Spikes ist abhängig vom Hüttensandgehalt des zu untersuchenden Zements. Anhand der obigen Gleichung lässt sich grafisch darstellen, wie groß der mittels Rietveld-Verfeinerung errechnete Spike-Anteil R_S bei gegebenem amorphem Anteil A und unterschiedlichen Spike-Zugabemengen W_S ist (Bild 7). Aus den Steigungen im Diagramm ist erkennbar, dass bei hohen amorphen Anteilen bzw. Hüttensandgehalten eine möglichst geringe Spike-Zugabemenge vorteilhaft ist, um eine größtmögliche vertikale Spreizung der Funktion und damit höchste Genauigkeit der Berechnung zu erzielen. Bei geringen Hüttensandgehalten tritt hingegen die stärkste Spreizung der Kurve auf, wenn die Spike-Zugabe 50 M.-% beträgt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass mit zunehmendem Spike-Anteil die Beugungsintensitäten der übrigen kristallinen Phasen abnehmen und dadurch die Genauigkeit der Rietveld-Verfeinerung beeinträchtigt werden kann.

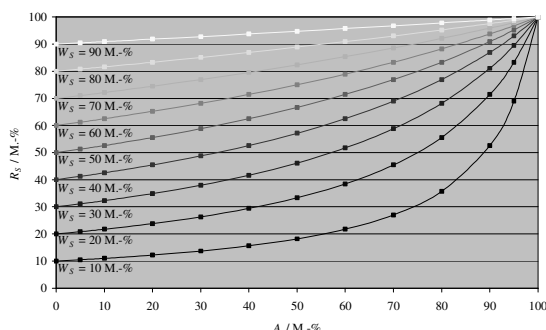


Bild 7: Mittels Rietveld-Verfeinerung berechneter Spike-Anteil R_S in Abhängigkeit vom amorphen Anteil A bei verschiedenen Spike-Zugabemengen W_S

Beim Einsatz der Rietveld-Methode mit innerem Standard in vollständig kristallinen Systemen ist zunächst kein Absorptions-Einfluss zu erwarten. Bei der Rietveld-Verfeinerung wird mit den Kristallstrukturen die atomare Besetzung und damit das Streuvermögen jeder Position in den berücksichtigten Gitterstrukturen angegeben. Bei der Untersuchung hüttensandhaltiger Zemente bleibt jedoch der Einfluss des nicht mitverfeinerten Hüttensandanteils unberücksichtigt, dessen chemische Zusammensetzung und damit dessen Röntgenabsorption sich von der Absorption des Klinkeranteils unterscheidet. Zudem kann bei zu groben Korngrößen unterschiedlich stark absorbierender Stoffe Mikroabsorption auftreten und die Analysengenauigkeit beeinträchtigen /141, 143/. Die Mikroabsorption beruht in diesem Fall darauf, dass ein Röntgenstrahl, der auf ein stark absorbierendes Korn trifft, mit einem dahinter liegenden Korn nur noch in stark abgeschwächte Wechselwirkung treten kann. Demgegenüber kann der Röntgenstrahl einen schwach absorbierenden Probenbestandteil eher durchdringen und von dahinter liegenden Bestandteilen noch mit entsprechend hoher Intensität gebeugt werden. Bei groben Partikelgrößen werden demnach Bestandteile mit geringen Massenschwächungskoeffizienten weniger Intensität zum Röntgendiffraktogramm beitragen als Bestandteile mit größeren Massenschwächungskoeffizienten /144/. Durch eine Erhöhung der Probenfeinheit lässt sich dieser Effekt der Mikroabsorption minimieren. Sofern die Partikel- bzw. Kristallgrößen der einzelnen Phasen bekannt sind, kann die Mikroabsorption auch anhand von Korrektur-Rechnungen, die über die Rietveld-Verfeinerung hinausgehen, berücksichtigt werden. Allerdings zeigt die Erfahrung, dass diese Korrekturen das Ergebnis weiter verschlechtern können, wenn die der Rechnung zugrunde gelegten Partikelgrößen nicht hinreichend gut bestimmt sind /145/. In diesen Fällen erscheint es angebrachter, auf eine Mikroabsorptions-Korrektur ganz zu verzichten.

Inwieweit sich bei hüttensandhaltigen Zementen durch die beiden beschriebenen Einflüsse der Röntgenabsorption bzw. der Mikroabsorption Abweichungen von der theoretisch zu erwartenden Abhängigkeit zwischen dem nach Rietveld errechneten und dem tatsächlichen Hüttensandgehalt ergeben können, ist bislang noch nicht untersucht worden.

Die Rietveld-Verfeinerung mit einem Standard liegt auch einer Patentanmeldung zur Bestimmung amorpher Anteile zugrunde /146/. Wesentlicher Punkt dieses Patents ist der Verzicht auf eine Herstellung von Vergleichsmischungen. Statt dessen werden sowohl der Standard als auch die zu untersuchenden Proben getrennt gemessen und mittels Rietveld-Verfeinerung ausgewertet. Im Anschluss wird das Diffraktogramm einer Mischung aus Standard und Probe durch Linearkombination der einzelnen Messungen simuliert und erneut mittels Rietveld-Verfeinerung ausgewertet. Der amorphe Anteil ergibt sich dann wiederum aus dem errechneten Gehalt an innerem Standard in der simulierten Mischung. Die Patentanmeldung weist zusätzlich darauf hin, dass anhand von Referenzproben mit bekanntem amorphen Anteil zu prüfen ist, ob die Ergebnisse zusätzlich mit Kalibrier- oder Korrekturfaktoren verrechnet werden müssen. Praxiserfahrungen mit dieser Methode sind bislang nicht veröffentlicht.

2.3 Schlussfolgerungen aus dem Kenntnisstand und Forschungsbedarf

2.3.1 Konstitution und Festigkeitsbeitrag von Hüttensand

Die vorliegenden bisherigen Erkenntnisse belegen übereinstimmend, dass die hydraulische Reaktivität von Hüttensanden von mehreren Einflussgrößen bestimmt wird. Dazu gehören im Wesentlichen der Gehalt an glasigen bzw. kristallinen Bestandteilen, die chemische Zusam-

mensetzung und die Feinheit. Obwohl der Glasanteil als maßgeblich für den Festigkeitsbeitrag angesehen werden kann, scheint ein vollständiger Glaszustand kein Kriterium für eine maximale Festigkeitsentwicklung zu sein. Wie hoch der optimale Glasanteil bei gegebener chemischer Zusammensetzung ist, lässt sich anhand der aus dem Schrifttum bekannten Informationen nicht eindeutig ableiten. Vielmehr zeichnet sich ab, dass die Art der aus dem Glas entstandenen Kristalle die Reaktivität beeinflusst. Eine vielfach in der Literatur beschriebene Bildung von Merwinit scheint sich günstig auf den Druckfestigkeitsbeitrag im Zement auszuwirken. Da Merwinit selbst nicht hydraulisch aktiv ist, kann die Ursache hierfür entweder in der mit der Merwinitbildung einhergehenden Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Restglases, mit dem Vernetzungsgrad des silicatischen Netzwerks oder mit einer erhöhten Keimbildungsrate durch Dichteunterschiede bzw. Oberflächenrauigkeiten in den merwinitischen Bereichen liegen. Aus diesen Überlegungen ergeben sich mehrere Aspekte, die bislang ungeklärt sind und anhand neuerer Untersuchungsmethoden differenzierter betrachtet werden können.

Die Zusammenhänge zwischen den Entglasungsreaktionen und der Reaktivität von Hüttensanden sind noch nicht umfassend untersucht worden. Es ist bekannt, dass bereits geringfügig unterschiedliche Schlackezusammensetzungen zu wesentlichen Unterschieden des Kristallisationsverlaufs führen können. Diese Unterschiede wurden sowohl bei thermischer Behandlung glasig erstarrter Hüttensande als auch bei der Kristallisation schmelzflüssiger Schlacken infolge langsamer Abkühlung beobachtet. Ebenso belegt eine Vielzahl von Praxiserfahrungen, dass geringe Unterschiede der chemischen Zusammensetzung erhebliche Auswirkungen auf den Festigkeitsbeitrag im Zement hervorrufen können. Eine Verbindung zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Reaktivität anhand der Kristallisationsfolge bei thermischer Behandlung konnte bislang jedoch nicht systematisch geknüpft werden. Derartige Ansätze beschränken sich meist darauf, die mineralischen Paragenesen im Gleichgewicht, also in völlig auskristallisiertem Zustand, in Beziehung zur Reaktivität des glasigen Hüttensands zu setzen.

Welchen Weg die Bildung kristalliner Phasen bei der Entglasung von Hüttensand nimmt, kann in mehrfacher Hinsicht von Bedeutung für die hydraulische Aktivität sein. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass bereits geringe kristalline Anteile die Hüttensandreaktivität beeinflussen können. Im Falle der Bildung nichthydraulischer Phasen, deren chemische Zusammensetzung dem verbleibenden Glas entspricht, ist eine Minderung des Festigkeitsbeitrags zu erwarten, während eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Restglases durch die beginnende Kristallisation durchaus auch eine Erhöhung der Reaktivität bewirken kann. Darüber hinaus ist vorstellbar, dass anhand der Kristallisationsfolge auch Rückschlüsse auf die Reaktivität im völlig glasigen Zustand getroffen werden können. Inwieweit Zusammenhänge zwischen der Bildung bestimmter kristalliner Phasen im trockenen Zustand und der Bildung festigkeitsbildender bzw. –mindernder Phasen bei der Hydratation bestehen können, ist bislang noch nicht bekannt.

Weiterhin ist noch nicht eindeutig geklärt, wie weit sich der günstige Einfluss merwinitischer Ausscheidungen auf den Festigkeitsbeitrag von Hüttensand fortsetzen lässt. Die bekanntermaßen vorteilhaften Gehalte von wenigen M.-% Merwinit lassen noch keine Rückschlüsse auf höhere Merwinitgehalte im Rahmen der Normgrenze von bis zu einem Drittel kristallinem Anteil zu. In den bekannten Arbeiten zum Einfluss kristalliner Bestandteile auf den Festigkeitsbeitrag von Hüttensand im Zement ist nicht erwähnt, ob die kristallinen Anteile auch in der Größenordnung von > 10 M.-% noch aus Merwinit bestanden. Hinweise darauf, ob die chemische Veränderung des Restglases durch die Merwinitbildung zu einer definierten Zu-

sammensetzung hin vorliegt, oder ob eine stetige Al-Anreicherung mit zunehmendem Merwinithgehalt erfolgt, sind ebenfalls nicht vorhanden.

Neuere Untersuchungsmethoden ermöglichen einen tieferen Einblick in die Konstitution des Hüttensandglases selbst. Nanostrukturelle Untersuchungsmethoden wie z. B. die Kernresonanzspektroskopie haben bereits gezeigt, dass der Vernetzungsgrad der silicatischen Strukturen im Hüttensandglas in großem Maße von der chemischen Zusammensetzung abhängt. Mit Hilfe der Kathodolumineszenz sind nun zusätzliche Erkenntnisse sowohl mit licht- und auch mit elektronenmikroskopischen Verfahren zugänglich, die in diesem Rahmen erarbeitet und so weit wie möglich mit der strukturellen Konstitution unterschiedlicher Hüttensande in Zusammenhang gebracht werden sollen.

2.3.2 Bestimmung des Hüttensandgehalts im Zement

Zur quantitativen Bestimmung der Bestandteile von Zementen stehen den Zementherstellern sowie den zur Fremdüberwachung notifizierten Stellen verschiedene Prüfverfahren zur Verfügung. Aus unterschiedlichen Gründen bestehen für jedes der etablierten Verfahren Einschränkungen der Anwendbarkeit. So lässt sich die Bestimmung des Hüttensandanteils anhand von chemischen Leitverbindungen nur umsetzen, wenn die Ausgangsstoffe des untersuchten Zements separat verfügbar sind. Diese Voraussetzung ist in der Regel nur im Zementwerk selbst gegeben. Das Dichtentrennverfahren findet aufgrund der Gefährlichkeit der eingesetzten Substanzen aus Gründen des Arbeitsschutzes keine praktische Anwendung. Das als Referenzmethode zur Bestimmung des Hüttensandgehalts vorgesehene selektive Löseverfahren ist mit einem großen Arbeitsaufwand verbunden. Das ebenfalls aufwändige mikroskopische Verfahren hat sich schließlich insbesondere bei der Analyse von Zementen, die durch getrenntes Mahlen und anschließendes Mischen von Klinker und Hüttensand hergestellt wurden, als ungeeignet erwiesen. Selbst mit den vorgesehenen Korrekturrechnungen können durch die unterschiedliche Anreicherung der Zementbestandteile in der gezählten Kornfraktion erhebliche Abweichungen des Messergebnisses vom tatsächlichen Hüttensandgehalt entstehen.

Neuere Ansätze zur Bestimmung des Hüttensandgehalts, die auf der Röntgendiffraktometrie beruhen, haben demgegenüber das Potenzial, sich in einer Vielzahl von Werks- bzw. Laborsituationen als leistungsfähige und hinreichend zuverlässige Alternative zu den bisherigen Verfahren zu etablieren. Sie können entweder auf einer direkten quantitativen Bewertung der Untergrunderhöhung durch den Hüttensand oder auf der Rietveld-Methode unter Verwendung eines inneren Standards beruhen. Bisherige Erfahrungen haben gezeigt, dass die quantitative Auswertung von Röntgendiffraktogrammen an Randbedingungen geknüpft ist, die teils von der chemischen und physikalischen Probenbeschaffenheit bestimmt werden und teils auf die messtechnischen Gegebenheiten zurückgeführt werden können. Die standardlosen Ansätze unterliegen in der Regel schon infolge der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Zementbestandteile so genannten Absorptionseinflüssen. Beim Einsatz der Rietveld-Methode ist hingegen davon auszugehen, dass vielmehr die Mikroabsorption, die auf einem überlagernden Einfluss der Absorption mit der granulometrischen Beschaffenheit der Probenbestandteile beruht, das Analysenergebnis beeinflussen kann.

Die vorliegende Arbeit soll daher das Potenzial der Röntgendiffraktometrie zur Bestimmung des Hüttensandgehalts darlegen. Dabei sollen insbesondere die Möglichkeiten zur Optimie-

rung der unterschiedlichen röntgendiffraktometrischen Ansätze bei der Probenvorbereitung, der Messung selbst sowie der Auswertung aufgezeigt werden.

3 Konstitution und Festigkeitsbeitrag von Hüttensand – Untersuchungen

3.1 Konzept

Das Untersuchungsprogramm zur Konstitution und zum Festigkeitsbeitrag von Hüttensand bestand darin, industriell hergestellte und laborgranulierte Hüttensande unterschiedlicher Zusammensetzung und Qualität auszuwählen bzw. herzustellen und ihre Leistungsfähigkeit im Zement zu charakterisieren. Dazu wurde vor allem ihr Festigkeitsbeitrag im Zement untersucht, um dann mit Hilfe chemischer und mineralogischer Methoden die Ursachen für unterschiedliche Festigkeitsbeiträge zu beschreiben. Hier kamen sowohl traditionelle Verfahren als auch Methoden, die bislang noch nicht zur Beschreibung von Hüttensandeigenschaften etabliert sind, zum Einsatz. Ein besonderer Schwerpunkt lag auf der in diesem Forschungsgebiet neuartigen Kathodolumineszenz-Mikroskopie sowie auf der Untersuchung des Verhaltens von Hüttensanden bei hohen Temperaturen bis hin zur völligen Entglasung und anschließendem Aufschmelzen. Auf diesem Wege sollte die thermische Vorgeschichte der Hüttensande, die deren Eigenschaften beeinflussen kann, indirekt beschrieben werden. Zudem sollten damit Hinweise auf mögliche Zusammenhänge zwischen dem Entglasungsverhalten durch Temperatureinflüsse und der Reaktivität bei der Hydratation aufgedeckt werden. Aus diesem Untersuchungsprogramm wurden Möglichkeiten entwickelt, den Festigkeitsbeitrag von Hüttensanden zuverlässiger zu beschreiben als dies mit den bisher üblicherweise eingesetzten Methoden möglich war.

3.2 Auswahl und Herstellung der Hüttensande

3.2.1 Industriell hergestellte Hüttensande

Es wurden zunächst drei Hüttensande (A99, B99 und C99) aus Granulationsanlagen unterschiedlicher Hochöfen ausgewählt, die sich durch ihre chemische Zusammensetzung deutlich voneinander unterschieden. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde die Anzahl der industriell hergestellten Hüttensande auf neun (P0, P1, P2, P3, P4 und P6) erhöht. Diese weiteren Hüttensandproben entstammen einem Forschungsprojekt, das mit Mitteln des Bundesforschungsministeriums im Rahmen des Sonderforschungsprogramms „Produktionsintegrierter Umweltschutz“ (PIUS) unter dem Kennzeichen 01 RK 9651 / 7 durchgeführt wurde /147/. Da einer der Hüttensande aus der ersten Untersuchungsserie (B99) aus der selben Produktionsstätte stammte wie die Hüttensande P0 bis P6, ergab sich günstigerweise eine Grundlage, die unterschiedlichen Untersuchungsserien der Normeigenschaften von Zement in ein Verhältnis zueinander zu setzen und daraus eine Abstufung der Reaktivitäten aller untersuchten Hüttensande abzuleiten.

Die chemischen Zusammensetzungen der industriell hergestellten Hüttensande sind in Tabelle 4 aufgelistet. Die deutlichsten Unterschiede sind zwischen den Hüttensanden der ersten Untersuchungsserie, also A99, B99 und C99, erkennbar. Dabei besitzt der Hüttensand C99 mit 15,98 M.-% den höchsten Al_2O_3 -Gehalt gegenüber allen anderen industriell hergestellten Hüttensanden sowie mit 30,23 M.-% den niedrigsten SiO_2 -Gehalt. Er weist außerdem das höchste C/S- und (C+M)/S-Verhältnis sowie die höchsten F-Werte auf. Der Hüttensand A99 zeichnet sich im Gegenteil mit den niedrigsten Werten dieser Kennzahlen aus, was im Wesentlichen

auf den niedrigsten CaO-Gehalt von 37,17 M.-%, den höchsten SiO₂-Gehalt von 38,33 sowie die vergleichsweise geringen Gehalte an MgO (8,31 M.-%) und Al₂O₃ (9,41 M.-%) gegenüber den anderen industriell hergestellten Hüttensanden zurückzuführen ist. Die chemischen Zusammensetzungen der Hüttensande B99 und P0 bis P6 liegen näher beieinander. Allerdings sind auch hier charakteristische Unterschiede zu erkennen. So haben die Hüttensande B99 und P4 mit 7,40 bzw. 7,51 M.-% die niedrigsten MgO-Gehalte und mit 42,59 bzw. 41,67 M.-% die höchsten CaO-Gehalte der industriell hergestellten Hüttensande. Andererseits weisen die Hüttensande B99, C99, P1 und P3, verglichen beispielsweise mit den eher geringen Al₂O₃-Gehalten der Hüttensande A99, P0 und P2, mit Werten von über 12 M.-% verhältnismäßig viel Al₂O₃ auf. Dabei wurde der mit Abstand höchste Al₂O₃-Gehalt (15,98 M.-%) im Hüttensand C99 nachgewiesen. Schließlich sind die f_1 - und f_3 -Werte der Hüttensande B99, C99, P2 und P3 mit Werten von 1,64 bis 1,96 vergleichsweise hoch gegenüber den entsprechenden F-Werten der Hüttensande P0, P1, P4 und P6.

Tabelle 4 Chemische Zusammensetzung der industriell hergestellten Hüttensande (Zahlenwerte in M.-%) sowie daraus errechnete Kenngrößen

	A99	B99	C99	P0	P1	P2	P3	P4	P6
CO ₂	0,45	0,24	0,33	0,28	0,18	0,34	0,41	0,23	0,23
H ₂ O	0,40	0,28	0,51	0,24	0,14	0,26	0,32	0,15	0,24
SiO ₂	38,33	34,56	30,23	35,96	35,10	34,39	33,59	35,96	34,43
Al ₂ O ₃	9,41	12,02	15,98	10,90	13,03	10,45	12,63	11,33	11,34
TiO ₂	0,94	0,60	1,14	0,47	0,54	0,42	0,60	0,66	0,60
P ₂ O ₅	0,06	0,06	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe ₂ O ₃	1,63	0,59	1,15	0,39	0,41	0,52	0,37	0,50	1,68
Mn ₂ O ₃	1,21	0,28	0,40	0,33	0,34	0,26	0,27	0,27	0,28
MgO	8,31	7,40	9,72	11,47	11,23	10,88	11,02	7,51	7,87
CaO	37,17	42,59	38,81	38,33	37,79	41,03	39,44	41,67	41,87
SO ₃	0,03	0,18	0,43	0,36	0,01	0,15	< 0,01	0,39	0,24
K ₂ O	1,22	0,39	0,39	0,37	0,33	0,27	0,32	0,42	0,44
Na ₂ O	0,34	0,22	0,36	0,35	0,32	0,29	0,31	0,27	0,24
S ²⁻	1,00	1,21	1,04	1,09	1,15	1,46	1,41	1,27	1,08
CaO/SiO ₂	0,97	1,23	1,28	1,07	1,08	1,19	1,17	1,16	1,22
(CaO+MgO)/SiO ₂	1,19	1,45	1,61	1,38	1,40	1,51	1,50	1,37	1,44
f_1 -Wert /19/	1,30	1,69	1,96	1,53	1,61	1,66	1,72	1,58	1,66
f_2 -Wert /20/	0,64	0,85	0,88	0,68	0,71	0,74	0,76	0,80	0,82
f_3 -Wert /21/	1,29	1,67	1,94	1,52	1,60	1,64	1,71	1,57	1,62

3.2.2 Laborgranulierte Hüttensande

Im Verlauf des Programms wurden die Untersuchungen auf laborgranulierte Hüttensande ausgedehnt. Damit wurde zunächst das Ziel verfolgt, den Einfluss gezielter Veränderungen der chemischen Zusammensetzung durch Dotierung auf die Hüttensandeigenschaften zu ermitteln. Hierfür wurde als Ausgangsstoff der Hüttensand P4 ausgewählt und im Labor umgeschmolzen. In Tabelle 5 sind die chemischen Zusammensetzungen dieser laborgranulierten Hüttensande aufgelistet. Mit P4u ist der undotierte umgeschmolzene Hüttensand bezeichnet. Die dotierten umgeschmolzenen Hüttensande tragen die Bezeichnungen W48, W50, W51, W53 und W56. Die Hüttensande W48, W50 und W51 wurden durch Zugabe von SiO₂ bzw. CaO auf Zielwerte im C/S-Verhältnis von 0,91, 1,20 bzw. 1,35 eingestellt. Im Hüttensand W53 wurde der Al₂O₃-Gehalt auf 16,84 M.-% und im Hüttensand W56 der TiO₂-Gehalt auf 2,66 M.-% durch entsprechende Dotierung beim Umschmelzen erhöht.

Tabelle 5 Chemische Zusammensetzung der dotierten laborgranulierten Hüttensande (Zahlenwerte in M.-%, Angaben aus /147/) sowie daraus errechnete Kenngrößen

	P4u	W48	W50	W51	W53	W56
CO ₂	0,13	0,08	0,09	0,10	0,06	0,08
H ₂ O	0,14	0,10	0,10	0,11	0,09	0,12
SiO ₂	36,94	42,35	36,10	34,33	34,54	36,05
Al ₂ O ₃	10,97	10,03	10,69	10,15	16,84	10,73
TiO ₂	0,64	0,66	0,66	0,63	0,62	2,66
P ₂ O ₅	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe ₂ O ₃	0,20	0,22	0,32	0,22	0,31	0,53
Mn ₂ O ₃	0,22	0,22	0,23	0,21	0,22	0,24
MgO	7,42	6,84	7,27	6,92	6,97	7,25
CaO	42,37	38,75	43,44	46,38	39,36	41,35
SO ₃	0,01	0,04	0,08	0,05	0,02	0,01
K ₂ O	0,22	0,30	0,28	0,21	0,31	0,28
Na ₂ O	0,14	0,14	0,17	0,13	0,19	0,16
S ²⁻	1,17	0,51	1,13	1,09	0,96	1,10
CaO/SiO ₂	1,15	0,91	1,20	1,35	1,14	1,15
(CaO+MgO)/SiO ₂	1,35	1,08	1,40	1,55	1,34	1,35
<i>f</i> ₁ -Wert /19/	1,55	1,23	1,61	1,75	1,73	1,55
<i>f</i> ₂ -Wert /20/	0,78	0,65	0,81	0,89	0,88	0,75
<i>f</i> ₃ -Wert /21/	1,54	1,23	1,59	1,74	1,72	1,53

Weitere Laborgranulationen wurden im Rahmen einer Auftragsarbeit am FEhS-Institut für Baustoffforschung e. V., Duisburg, durchgeführt und dienten dem Ziel, unterschiedliche Glasgehalte bei gleich bleibender chemischer Zusammensetzung einzustellen. Dazu wurde der Hüttensand B99 ausgewählt. Um bei den Laborgranulationen neben der verbleibenden Glasphase eine ausschließliche Bildung von Merwinit zu erreichen, wurde der MgO-Gehalt dieses Hüttensands auf einen Zielwert von 10,0 M.-% erhöht. Daraus wurden insgesamt vier laborgranulierte Hüttensande erzeugt, die einen Glasgehalt von 100, 90, 80 und 70 % aufweisen sollten. Sie sind im Folgenden entsprechend mit B99-100 bis B99-70 bezeichnet. Eine Kontrolle der angestrebten Glasgehalte ergab sich lichtmikroskopisch. Die mikroskopisch ermittelten tatsächlichen Glasgehalte dieser Proben sind in Tabelle 6 angegeben. Die Werte zeigen, dass die Zielvorgaben mit Abweichungen von wenigen Prozent eingehalten wurden. Mit 96 % liegt der Glasgehalt der Probe B99-100 um 4 % unterhalb des Zielwerts von 100 % und um 2 % unterhalb des Glasgehalts der industriellen Ausgangsprobe. Der Glasgehalt des Hüttensands B99-90 lag bei 88 %. Mikroskopisch wurde der Glasgehalt der Probe B99-80 zu 82 % bestimmt, während der Hüttensand B99-70 einen Glasgehalt von 73 % aufweist.

Tabelle 6 Vergleich der mikroskopisch bestimmten Glasgehalte im Hüttensand B99 und in den daraus umgeschmolzenen Proben mit den jeweiligen Zielwerten

Hüttensand	B99	B99-100	B99-90	B99-80	B99-70
Zielwert	100 %	100 %	90 %	80 %	70 %
Istwert	98 %	96 %	88 %	82 %	73 %

3.2.3 Aufbau der Laborgranulations-Einrichtung

Die Umschmelz- bzw. Granulationseinrichtung bestand aus einem Graphit-Tiegel mit einem nutzbaren Füllvolumen von rd. 2 Liter, einem Tamman-Ofen sowie einem Spritzring und einer zu einem Drittel mit Wasser gefüllten 200-l-Blechtonne. Die Kombination aus Graphit-

Tiegel und Tammann-Ofen stellt beim Aufschmelz-Vorgang reduzierende atmosphärische Bedingungen sicher, die in etwa den Gegebenheiten während des Hochofenprozesses gleichen. Der Glasgehalt des erneut granulierten Hüttensands kann gezielt eingestellt werden, indem die Temperatur der flüssigen Schlacke, die durch den Spritzring verdünnte Wassermenge oder die Wassertemperatur verändert wird. Die Granulationsbedingungen können neben dem Glasgehalt auch weitere Eigenschaften des Hüttensands wie die Farbe und den Porengehalt beeinflussen. Derartige Modifikationen waren jedoch nicht Bestandteil dieser Untersuchungen. Vielmehr konnte die Porosität und auch die Eigenfarbe der Umschmelzprodukte weitgehend unverändert gehalten werden. Bei jedem Schmelzversuch wurden 2 kg des Hüttensands in den Tiegel gefüllt und im Tammann-Ofen auf 1600 °C erhitzt. Anschließend wurde der Tiegel mit der flüssigen Schlacke entnommen und durch den über dem Fass befindlichen Spritzring in das Wasserbad ausgeschüttet. Die Granulationen während der Umschmelzversuche auf der Basis des Hüttensands P4 wurden mit jeweils 50 l Wasser pro kg Hüttensand und einer Wassertemperatur von 10 °C durchgeführt. Zur Erzeugung der unterschiedlichen Glasgehalte, ausgehend vom Hüttensand B99, wurden davon abweichende Granulationsbedingungen eingestellt, die in Tabelle 7 angegeben sind.

Tabelle 7 Granulationsparameter der umgeschmolzenen Hüttensande mit unterschiedlichem Glasgehalt als Zielgröße

Glasanteil [%]	Granulationsparameter	
	Wassermenge [l/kg Hüttensand]	Wassertemperatur [°C]
70	1	35
80	1	10
90	20	10
100	50	10

3.3 Aufbereitung der Proben

3.3.1 Mahlung der Hüttensande

Zur Vorbereitung der weiteren Untersuchungen wurden die industriell hergestellten und die laborgranulierten Hüttensande auf definierte Feinheiten gemahlen. Während die Mahlung der Hüttensande P0 bis P6 auf einem Kugelmühlensystem industriellen Maßstabs erfolgte, kamen zur Mahlung der Hüttensande A99 bis C99, W48 bis W56 sowie B99-100 bis B99-70 chargenweise betriebene Laborkugelmöhlen zum Einsatz. Aus den granulierten Hochofenschlacken A99, B99 und C99 wurden Hüttensandmehle mit spezifischen Oberflächen von 2500, 3500 und 4500 cm²/g nach Blaine ermahlen. Die Feinheiten der industriell hergestellten und gemahlenen Hüttensande P0 bis P6 lagen bei rd. 3900 cm²/g nach Blaine. Die granulometrischen Kenngrößen zur Feinheit, Lageparameter x' und Steigungsmaß n aller eingesetzten industriell hergestellten Hüttensandmehle sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8 Granulometrische Kenngrößen der in den Mörteluntersuchungen mit industriellen Hüttensandmehlen verwendeten Hauptbestandteile

	Zielfeinheit [cm ² /g]	Spezif. Oberfläche n. Blaine [cm ² /g]	Lageparameter x' [μm]	Steigungsmaß n
Klinker B	3700	3680	12,6	0,83
Portlandzement P18	4300	4260	17,11	0,77
Hüttensand A99	2500	2490	28,70	0,77
	3500	3460	18,20	0,72
	4500	4560	9,96	0,80
Hüttensand B99	2500	2560	28,31	0,80
	3500	3490	17,26	0,75
	4500	4460	10,29	0,83
Hüttensand C99	2500	2520	30,15	0,84
	3500	3520	14,75	0,90
	4500	4475	11,15	0,86
Hüttensand P0	3900	3880	17,5	1,06
Hüttensand P1	3900	3860	16,9	1,07
Hüttensand P2	3900	3940	16,3	1,08
Hüttensand P3	3900	3870	17,1	1,07
Hüttensand P4	3900	3840	17,3	1,02
Hüttensand P6	3900	3970	17,5	1,07

Für die umgeschmolzenen PIUS-Hüttensandmehle sind keine genauen Zahlenwerte der granulometrischen Größen dokumentiert, sondern lediglich der Hinweis, dass weder untereinander noch im Vergleich zu den großtechnischen Hüttensandmehlen signifikante Unterschiede in der Kornverteilung und in der spezif. Oberfläche vorliegen /147/. Ebenso unterschied sich die Granulometrie der Hüttensandmehle mit unterschiedlichem Glasgehalt, die durch Umschmelzen des Hüttensands B99 und anschließendes Mahlen auf rd. 3500 cm²/g nach Blaine hergestellt wurden, nicht wesentlich von den Kenndaten der Hüttensandmehle A99, B99 und C99 mit 3500 cm²/g nach Blaine.

3.3.2 Herstellung von Zementen

Als Klinkerkomponente zur Herstellung und Charakterisierung von Zementen mit den ersten drei Hüttensanden wurde ein industriell hergestellter Portlandzementklinker ausgewählt, dessen chemische Zusammensetzung und Phasenbestand in etwa dem Durchschnitt in Deutschland verfügbarer Klinker entspricht. Seine chemische Zusammensetzung sowie die daraus errechnete Phasenzusammensetzung nach Bogue ist in Tabelle 9 angegeben. Als Sulfatträger wurden für alle hergestellten Zemente Gemische aus natürlichem Anhydrit II (CaSO₄) sowie Halbhydrat (CaSO₄ · ½ H₂O), der durch Teilentwässern von natürlichem Gips (CaSO₄ · 2 H₂O) hergestellt wurde, verwendet. Der Klinker wurde in einer Laborkugelmühle auf eine Feinheit von 3700 cm²/g gemahlen.

Tabelle 9 Chemische Zusammensetzung (Zahlenwerte in M.-%) und daraus ermittelte Phasenzusammensetzung des Klinkers B, des aus Klinker P18 hergestellten Portlandzements sowie der als Ausgangsstoffe bei den Untersuchungen zur Bestimmung des Hüttensandgehalts verwendeten Portlandzemente

	Klinker	Portlandzement		
	B99	P18	C2079	C3253
Glühverlust	0,25	0,40	1,98	1,80
SiO ₂	21,10	20,05	21,79	19,06
Al ₂ O ₃	6,01	5,69	3,99	3,75
TiO ₂	0,30	0,26	0,23	0,25
P ₂ O ₅	0,12	0,12	0,13	0,18
Fe ₂ O ₃	2,89	2,72	1,36	7,01
Mn ₂ O ₃	0,07	0,07	0,05	0,09
MgO	1,54	1,21	0,94	1,73
CaO	65,99	64,53	65,94	62,84
SO ₃	0,88	3,87	2,94	3,02
K ₂ O	0,95	0,93	0,42	0,94
Na ₂ O	0,14	0,17	0,27	0,17
Na ₂ O-Äquivalent	0,77	0,78	0,55	0,78
C ₃ S	63,8	60,4	69,1	69,1
C ₂ S	12,4	12,2	11,7	3,1
C ₃ A	11,0	10,5	8,4	–
C ₄ AF	8,8	8,3	4,2	18,1
C ₂ F	–	–	–	2,0
Kalkstandard	97,0	96,8	96,6	98,5
Silicatmodul	2,37	2,39	4,07	1,77
Tonerdmodul	2,08	2,08	2,93	0,54

Zunächst wurden aus dem gemahlten Zementklinker Portlandzemente hergestellt. Weitere Zemente wurden durch Mischen von Klinkermehl und Sulfatträger mit Hüttensandmehl (A99, B99 bzw. C99) hergestellt. Der Hüttensandgehalt lag zwischen 18 und 75 M.-%. Als Sulfatträger wurde für alle Zemente ein Gemisch aus 30 M.-% Anhydrit und 70 M.-% Halbhydrat verwendet. Der Gesamtgehalt an SO₃ wurde für jede Mischung auf 3,0 M.-% eingestellt.

Da die verfügbaren Mengen der weiteren industriellen Hüttensande (P0 bis P6) für eigene Mörteluntersuchungen nicht ausreichten, wurden als Maß für deren Beiträge zu den Normeigenschaften von Zement die in /147/ dokumentierten Ergebnisse der entsprechenden Untersuchungen herangezogen. Die hier übernommenen Ergebnisse erstrecken sich auf Hochofenzemente mit 75 M.-% Hüttensand und 25 M.-% Portlandzementklinker, der aus dem gleichen Werk stammt wie der in den Zementen mit den Hüttensanden A99, B99 und C99 verwendete Klinker. Der Erstarrungsregler in den PIUS-Untersuchungen bestand aus einem Gemisch aus Anhydrit und Halbhydrat im Verhältnis 70 : 30 M.-% und wurde in den Zementen auf ein Verhältnis von Klinker zu Sulfatträger von 95 : 5 M.-% eingestellt. Die chemische Zusammensetzung des Portlandzements mit der Bezeichnung P18, der aus dem Klinker der PIUS-Untersuchungen zum Vergleich hergestellt wurde, ist in Tabelle 9 enthalten. Seine spezif. Oberfläche betrug 4260 cm²/g nach Blaine (Tabelle 8).

Eine wesentliche Erkenntnis des PIUS-Projekts war, dass die dort untersuchten Hüttensande zwar grundsätzlich deutlich voneinander abweichende Eigenschaften im Zement zeigten, dass aber beispielsweise systematische Festigkeitsbeiträge der Hüttensande in großem Ausmaß losgelöst von der verwendeten Klinkerkomponente verifizierbar sind /147/. Die beschriebenen Erkenntnisse bestätigen einerseits grundsätzlich das unterschiedlich ausgeprägte Anre-

gungspotenzial, das unterschiedliche Klinkerkomponenten im Zement auf Hüttensand ausüben können, und das im Wesentlichen vom Alitgehalt und vom Sulfatisierungsgrad der Alkalien im Klinker geprägt wird. Andererseits zeigen die Untersuchungen annähernd gleich bleibend abgestufte Festigkeitsbeiträge der unterschiedlichen Hüttensande im Zement unabhängig davon, welche Eigenschaften der jeweils verwendete Klinker besaß. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine umfassendere Darstellung der PIUS-Ergebnisse zum Einfluss unterschiedlicher Klinkerqualitäten, die über die Untersuchungen auf der Basis des Portlandzements P18 hinausgehen, verzichtet.

3.4 Charakterisierung der Zemente

3.4.1 Wasseranspruch und Erstarrungszeiten

Als Kenngrößen der Verarbeitungseigenschaften der Portlandzemente wurde der Wasseranspruch zum Erreichen der Normsteife und das Erstarrungsverhalten nach DIN EN 196-3 /148/ bestimmt. Bei der Bestimmung des Wasseranspruchs und Erstarrens nach EN 196-3 werden mehrere kg Zement verbraucht. Da insbesondere die laborgranulierten Hüttensande nur in geringen Mengen zur Verfügung standen, wurden einige Messreihen zur Bestimmung des Erstarrungsverhaltens der Zemente mit dem Penetrometer durchgeführt. Bei diesem Verfahren, das in /149, 150/ ausführlich beschrieben und bewertet worden ist, werden Pasten aus jeweils 125 g Zement 3 min lang mit einem w/z-Wert von 0,28 gemischt. Anschließend wird im Abstand von 10 min die Eindringtiefe eines zylinderförmigen Tauchstabs mit einem Durchmesser von 3,0 mm und einer Höhe von 30 mm gemessen. Das Auflagegewicht beträgt 302,5 g. Im Vergleich zum Verfahren nach DIN EN 196-3 entspricht der Erstarrungsbeginn bei den Penetrometermessungen dem Zeitpunkt, zu dem die Eindringtiefe auf 4,0 mm gesunken ist.

3.4.2 Druckfestigkeits-Untersuchungen

Die Druckfestigkeiten der Portlandzemente sowie der Portlandhütten- bzw. Hochofenzemente mit industriell hergestellten Hüttensanden wurden an Normmörteln nach 2, 7, 28 und 90 d gemäß DIN EN 196-1 /151/ ermittelt. Die Druckfestigkeiten der Mörtel aus Zementen mit den laborgranulierten Hüttensanden mit unterschiedlichem Glasgehalt wurden nicht an Normprismen, sondern an Kleinprismen mit den Abmessungen 1,5 x 1,5 x 6,0 cm³ ermittelt /152/. Die Mörtelzusammensetzung entsprach hierbei den Vorgaben der EN 196-1. Die Zusammensetzung des Sandes erfolgte durch Mischung der Normsande I, II und III im Verhältnis 1:1:1. Die Prüftermine wurden auf 2, 7, 28 und 90 Tage festgelegt. Zu jedem Prüftermin wurden drei Einzelprismen halbiert, die Druckfestigkeit jeder Hälfte geprüft und aus den sechs Messwerten der Mittelwert gebildet.

3.5 Charakterisierung der Hüttensande

Die Eigenschaften der jeweiligen Zementbestandteile wurden mit granulometrischen, chemischen und mineralogischen Methoden untersucht. Im Mittelpunkt stand dabei die Charakterisierung der Hüttensandmehle. Aus ihrer röntgenfluoreszenzanalytisch bestimmten chemischen Zusammensetzung wurden zunächst die *f*-Werte zur groben Beschreibung der Hüttensandqualität errechnet. Die Glasgehalte der Hüttensande wurden zudem in Anlehnung an das in /153/ beschriebene lichtmikroskopische Verfahren an Streupräparaten der Kornfraktion 32 – 40 µm in einer Mischung von 1-Diiodmethan und 1-Bromnaphthalin im Verhältnis 1:1 als Immersionsflüssigkeit bestimmt bzw. überprüft.

Neben der einfachen lichtmikroskopischen Kontrolle der Glasgehalte und der röntgendiffraktometrischen Identifizierung kristalliner Bestandteile wurden die industriell hergestellten und die laborgranulierten Hüttensandmehle auch mit der Kathodolumineszenz-Lichtmikroskopie und der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Dazu wurden Dünnschliffpräparate angefertigt, indem durch Sieben jeweils die Kornfraktion $> 30 \mu\text{m}$ gewonnen, in nichtfluoreszierendes Gießharz eingebettet und anschließend beidseitig geschliffen und poliert wurde.

Zur Beschreibung des Verhaltens der Hüttensande bei thermischer Behandlung kam zunächst die simultane Thermoanalyse zum Einsatz. Daraus ergaben sich erste Hinweise zum Kristallisationsverhalten und den korrespondierenden Transformationstemperaturen, woraus Aussagen zur Glasstruktur und damit indirekt zur Reaktivität zu erwarten sind. Dem gleichen Zweck dienten Hochtemperatur-Röntgenbeugungsmessungen, mit deren Hilfe die Entglasungsreaktionen des Hüttensands nachvollzogen werden können. Um die Identifizierung der kristallinen Phasen aus den Beugungsintensitäten der Hochtemperatur-Messungen zu erleichtern bzw. die Zuordnungen zu bestätigen, wurden die Hüttensande bei 1000°C in einem Laborofen 20 h lang gelagert und so zur vollständigen Kristallisation gebracht. Der Phasenbestand der kristallisierten Hüttensande wurde nach dem Abkühlen röntgendiffraktometrisch bestimmt.

Die thermischen Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten wurden sowohl an den industriell hergestellten als auch an den laborgranulierten Hüttensanden vollzogen. Damit sollte einerseits festgestellt werden, ob die gebildeten kristallinen Bestandteile der laborgranulierten Hüttensande in ihrer mineralogischen Zusammensetzung, ihrer morphologischen Erscheinungsform sowie ihrer thermischen Bildungsbedingungen den kristallinen Anteilen vergleichbarer industrieller Hüttensande entsprechen. Auf der anderen Seite dienten diese Untersuchungen der zusätzlichen Beurteilung des verbliebenen Restglases, seiner Beständigkeit und seines weiteren Kristallisationsverhaltens infolge thermischer Einwirkung.

Einzelheiten zur Probenaufbereitung, den Messbedingungen bzw. der apparativen Ausstattung der genannten Untersuchungsmethoden sind den folgenden Abschnitten zu entnehmen.

3.5.1 Granulometrie

Die Korngrößenverteilungen der gemahlten Ausgangsstoffe wurden nach Dispergierung in Ethanol mit einem Lasergranulometer CILAS 1064 ermittelt. Die entsprechenden Kenngrößen der Lageparameter x' und Steigungsmaße n wurden durch Anpassung an die RRSB-Funktion im Rahmen einer Ausgleichsrechnung ermittelt. Ergänzend wurde die Kornfeinheit der Ausgangsstoffe nach Blaine bestimmt.

3.5.2 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe wurde röntgenfluoreszenzanalytisch bestimmt. Dazu wurden aus den Proben nach Bestimmung des CO_2 - und H_2O -Gehalts Schmelztabletten hergestellt. Als Aufschlussmittel wurde kommerziell erhältliches Gemisch aus Lithiumtetraborat und Lithiumfluorid verwendet. Die Analyse erfolgte mit einem Röntgenspektrometer Siemens SRS 303 AS, das die charakteristischen Fluoreszenzlinien der analysierten Elemente sequentiell misst. Dabei werden aus dem Röntgenspektrum nacheinander die Wellenlängen der $K\alpha$ -Fluoreszenzlinien aller untersuchten chemischen Elemente mit Analysatorkristallen separiert. Die Intensitäten werden mit Hilfe eines geeigneten Detektors aufgezeichnet und anhand von geeigneten Kalibrierungen ausgewertet.

3.5.3 Lichtmikroskopie

Für die mikroskopischen Untersuchungen im Durchlicht an beidseitig polierten Dünnschliffen stand ein Kathodolumineszenz-(KL)-Mikroskop HC1-LM zur Verfügung, das an der Ruhr-Universität Bochum entwickelt und dort im Rahmen einer Auftragsarbeit genutzt wurde. Dieses Mikroskop ermöglicht die Betrachtung im normalen Durchlicht, bei gekreuzten Polarisatoren und im Kathodolumineszenz-Modus. Zusätzlich zur normalen Lichtquelle enthält das KL-Mikroskop eine Elektronenquelle in Form eines so genannten „Heißkathoden“-Filaments, mit der die Oberfläche des Dünnschliffs bestrahlt werden kann. Die Beschleunigungsspannung beträgt 14 kV bei einer Stromdichte des Elektronenstrahls von ca. $10 \mu\text{A}/\text{mm}^2$. Zur Beobachtung der Lumineszenz der untersuchten Proben wurden die Schliffflächen zuvor mit Gold bedampft und die Probenkammer auf $< 10^{-6}$ bar evakuiert. Neben der photographischen Dokumentation der beobachteten Mikrogefüge und Lumineszenzphänomene wurden auch die Wellenlängen der emittierten Lumineszenzen spektrographisch aufgezeichnet.

3.5.4 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden mit einem Philips XL 30 ESEM-FEG im Hochvakuum-Modus durchgeführt. Das Rasterelektronenmikroskop ist mit einer Feldemissions-Kathode als Elektronenquelle sowie einem Sekundärelektronen-, einem Rückstreuелеktronen- und einem Kathodolumineszenz-Detektor ausgestattet. Mit Hilfe eines energiedispersiven Röntgenmikroanalyse-Detektors (EDX) wurden zusätzlich chemische Elementverteilungen bestimmt. Der Kathodolumineszenz-Detektor bildet Lumineszenzintensitäten in Form von Helligkeitsstufen als Grautöne ab. Eine farbliche Charakterisierung von Lumineszenzstrahlung bzw. die Bestimmung der Lumineszenz-Wellenlängen ist mit diesem Detektor nicht möglich.

3.5.5 Differenzthermoanalyse / Thermogravimetrie

Thermoanalytische Messungen erfolgten mit einem simultanen Thermoanalysegerät Bähr STA 501. Es handelt sich dabei um ein kombiniertes DTA/TG-Messgerät, das gleichzeitig das differenzthermoanalytische Signal und die gravimetrischen Daten beim Aufheizprozess erfasst. Die Messungen erfolgten unter N_2 -Atmosphäre, um Oxidationsprozesse zu verhindern. Die Aufheizrate betrug jeweils $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ bis zum Erreichen der Endtemperatur von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Es wurden nur die DTA-Kurven ausgewertet.

3.5.6 Röntgenbeugungsanalyse

Bei der röntgendiffraktometrischen Phasenanalyse kam ein Pulverdiffraktometer PANalytical X'Pert Pro MPD zum Einsatz. Die vorhandene Cu-Röhre wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Anodenstrom von 40 mA betrieben. Weiterhin ist das System mit einem Multiple-Strip-Festkörper-Detektor und vorgeschaltetem sekundären Ni-Filter ausgestattet. Die Messungen bei Raumtemperatur erfolgten in Bragg-Brentano-Geometrie über einen Winkelbereich von $5 - 53^\circ$ (2θ).

Die Hochtemperatur-Messungen der Hüttensande wurden mit einem Kammer-Aufsatz Bühler HDK S1 durchgeführt, der in das Bragg-Brentano-Diffraktometer eingebaut werden kann. Die Kammer enthält ein Platinblech als Probenträger, das von unten mit einem Thermoelement versehen und elektrisch beheizbar ist. Für die Messungen wurde ein Temperaturbereich von

750 - 1100 °C ausgewählt. Beginnend bei 750 °C wurde in Temperaturintervallen von 10 °C jeweils ein Diffraktogramm aufgenommen. Es stellte sich heraus, dass die Entglasungsreaktionen von Hüttensanden nicht nur temperatur-, sondern auch zeitabhängig sind. Um die Messzeiten deshalb möglichst kurz zu halten, wurde der gemessene Beugungswinkelbereich auf 25 - 45° (2 Theta) begrenzt. Es ergab sich bei jeder Messtemperatur eine Haltezeit von rd. 6 min. Die Heizrate zwischen den jeweiligen Messtemperaturen betrug 20 °C/min.

Zur Bewertung der insgesamt 36 Diffraktogramme jeder Probe hat sich eine zweidimensionale Darstellung bewährt, bei der in Abhängigkeit von der jeweiligen Temperatur die Röntgenintensität jedes Beugungswinkels durch den Schwärzungsgrad in der Abbildung wiedergegeben wird. Dabei ist eine durch die thermische Ausdehnung bedingte geringfügige Verschiebung der Beugungswinkellagen unvermeidlich. Geht man von thermischen Ausdehnungskoeffizienten fester Stoffe in der Größenordnung von 10^{-5} K^{-1} aus, so ergibt sich bei Messtemperaturen in der Größenordnung von 1000 °C ein ungefährender Winkelversatz von $-0,1^\circ$ (2 Theta).

4 Konstitution und Festigkeitsbeitrag von Hüttensand – Ergebnisse

4.1 Industriell hergestellte Hüttensande

4.1.1 Zementeigenschaften

In den Tabellen 10 bis 12 sind die Zahlenwerte der Druckfestigkeiten von Normmörteln aus Zementen mit Klinker B ohne Hüttensand sowie mit jeweils 20 M.-% Hüttensand A99, B99 und C99 angegeben. Da jeweils drei Mörtelprismen zunächst im Biegezug halbiert und anschließend die beiden Bruchstücke der Druckfestigkeitsprüfung unterzogen wurden, lagen für jeden Zement zu den angegebenen Prüfterminen insgesamt sechs Einzelwerte vor, die gemittelt wurden und deren Standardabweichung in den Tabellen mit angegeben ist. Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfungen sind zusätzlich in den Bildern 8 bis 10 graphisch dargestellt.

Nach 2 Tagen liegen die Druckfestigkeiten der Normmörtel aus den hüttensandhaltigen Zementen, unabhängig von der Hüttensandfeinheit, mit Werten von 22,7 bis 25,6 MPa um 13 bis 23 % niedriger als die Festigkeit des Vergleichszements ohne Hüttensand, die zu 29,5 MPa bestimmt wurde. Dabei zeichnen sich im Vergleich der hüttensandhaltigen Zemente untereinander die niedrigsten Frühfestigkeiten für die Zemente mit Hüttensand A99 und die höchsten Werte für die Zemente mit Hüttensand C99 ab. Nach 28 Tagen befinden sich die Normdruckfestigkeiten der Zemente mit Hüttensand B99 und C99 bei einer Hüttensandfeinheit von 2500 cm²/g mit Werten von 55,3 und 56,5 MPa auf dem gleichen Niveau wie die 28-d-Druckfestigkeit des Referenzzements, die bei 55,9 MPa liegt. Die Zemente mit den feineren Hüttensandmehlen B99 und C99 (3500 und 4500 cm²/g) übersteigen mit Werten von 58,0 bis 59,8 MPa bereits nach 28 d die Druckfestigkeiten des Referenzzements. Hingegen unterschreiten die Druckfestigkeiten der Zemente mit Hüttensand A99 bei Hüttensandfeinheiten von 2500 und 3500 cm²/g nach 28 d noch die Festigkeit des Vergleichszements um 2,7 bzw. 2,3 MPa und befinden sich erst nach 90 d in etwa auf dem gleichen Niveau wie der Zement ohne Hüttensand. Die 90-d-Druckfestigkeit des Zements mit Hüttensandmehl A99 und 4500 cm²/g Hüttensandfeinheit sowie der Zemente mit den unterschiedlich feinen Hüttensandmehlen B99 und C99 liegen mit Werten zwischen 63,1 und 68,8 MPa über der Druckfestigkeit des Vergleichszements von 62,8 MPa.

Tabelle 10 Normdruckfestigkeiten von Zementen aus Klinker B ohne Hüttensand sowie mit 20 M.-% industriell hergestelltem Hüttensand mit einer Feinheit von 2500 cm²/g (Zahlenwerte in MPa)

Alter		Hüttensand			
		–	A99	B99	C99
2 d	Mittelwert	29,5	23,1	23,3	23,8
	Standardabweichung	0,3	0,4	0,3	0,3
7 d	Mittelwert	43,7	33,7	39,4	37,5
	Standardabweichung	0,3	0,4	0,4	0,7
28 d	Mittelwert	55,9	50,2	55,3	56,5
	Standardabweichung	0,5	0,7	0,8	0,9
90 d	Mittelwert	62,8	59,3	63,7	63,1
	Standardabweichung	0,8	1,1	1,9	0,9

Tabelle 11 Normdruckfestigkeiten von Zementen aus Klinker B ohne Hüttensand sowie mit 20 M.-% industriell hergestelltem Hüttensand mit einer Feinheit von 3500 cm²/g (Zahlenwerte in MPa)

Alter		Hüttensand			
		–	A99	B99	C99
2 d	Mittelwert	29,5	22,7	23,6	23,8
	Standardabweichung	0,3	0,4	0,3	0,3
7 d	Mittelwert	43,7	34,8	41,6	41,2
	Standardabweichung	0,3	0,5	0,8	0,4
28 d	Mittelwert	55,9	53,6	58,0	58,1
	Standardabweichung	0,5	0,6	0,9	0,6
90 d	Mittelwert	62,8	62,8	65,5	64,9
	Standardabweichung	0,8	1,1	1,0	0,7

Tabelle 12 Normdruckfestigkeiten von Zementen aus Klinker B ohne Hüttensand sowie mit 20 M.-% industriell hergestelltem Hüttensand mit einer Feinheit von 4500 cm²/g (Zahlenwerte in MPa)

Alter		Hüttensand			
		–	A99	B99	C99
2 d	Mittelwert	29,5	23,0	24,6	25,6
	Standardabweichung	0,3	0,2	0,3	0,2
7 d	Mittelwert	43,7	36,0	42,7	44,0
	Standardabweichung	0,3	0,6	0,6	0,5
28 d	Mittelwert	55,9	55,4	58,8	59,8
	Standardabweichung	0,5	0,7	1,1	1,2
90 d	Mittelwert	62,8	65,3	64,4	68,8
	Standardabweichung	0,8	0,8	1,1	1,2

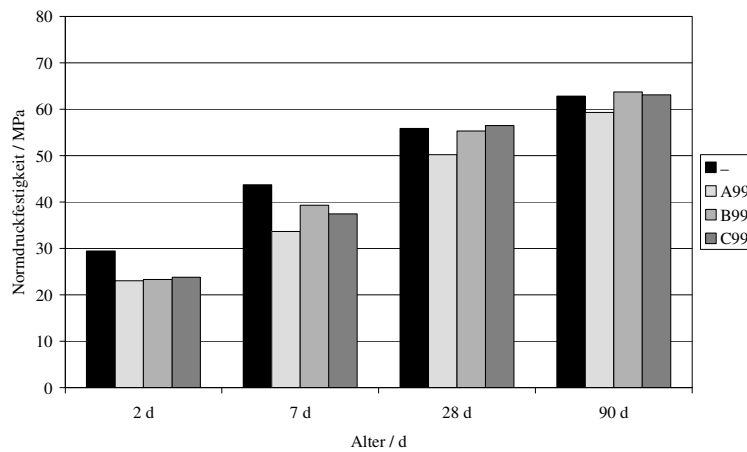


Bild 8: Normdruckfestigkeit von Zementen aus Klinker B ohne Hüttensand sowie mit 20 M.-% industriell hergestelltem Hüttensand mit einer Feinheit von 2500 cm²/g

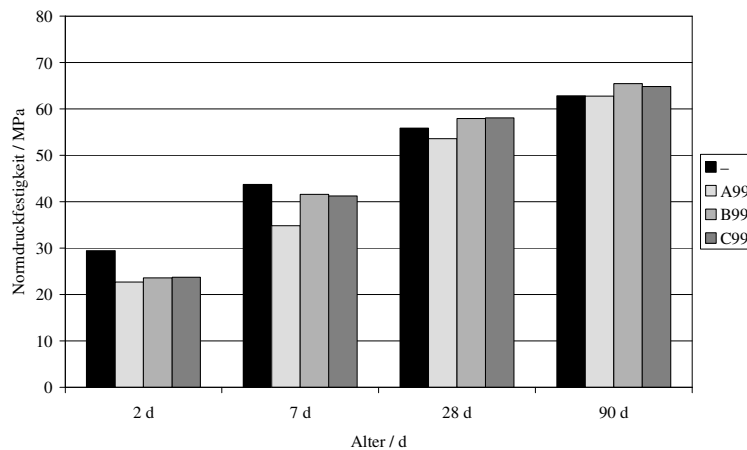


Bild 9: Normdruckfestigkeit von Zementen aus Klinker B ohne Hüttensand sowie mit 20 M.-% industriell hergestelltem Hüttensand mit einer Feinheit von 3500 cm²/g

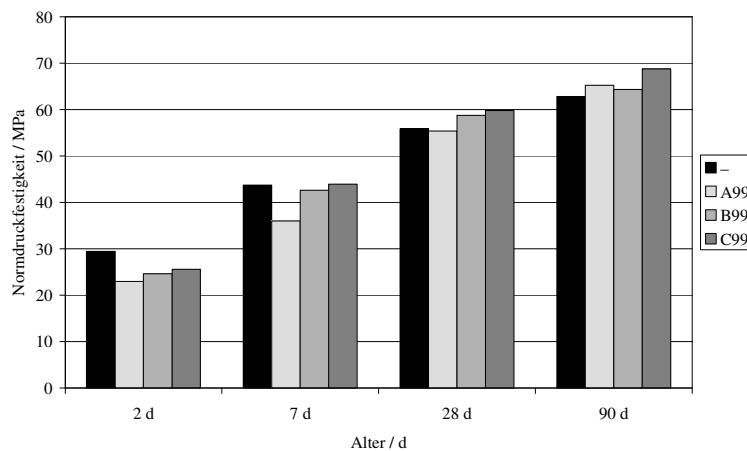


Bild 10: Normdruckfestigkeit von Zementen aus Klinker B ohne Hüttensand sowie mit 20 M.-% industriell hergestelltem Hüttensand mit einer Feinheit von 4500 cm²/g

Die Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe belegen zunächst allgemein den erwarteten Einfluss von Hüttensanden im Zement, der sich durch herabgesetzte Frühfestigkeiten und ein ge-

steigertes Nacherhärtungsvermögen nach 28 bis 90 Tagen bemerkbar macht. Dabei fällt der Festigkeitsbeitrag des Hüttensandes A99 geringer aus als der Beitrag des Hüttensands B99, während der Hüttensand C99 einen geringfügig höheren Festigkeitsbeitrag liefert.

Zusätzlich wurde am Zement aus Klinker B der Wasseranspruch bei Normsteife nach DIN EN 196-3 sowie der Erstarrungsbeginn nach dem in /150, 154/ beschriebenen Verfahren ermittelt. Die Werte sind, ebenso wie die Erstarrungswerte der Zemente mit je 20 M.-% Hüttensand A99, B99 und C99 (Hüttensandfeinheit 3500 cm²/g), in Tabelle 13 angegeben. Alle Werte liegen im normgemäßen Bereich, wobei sich für die hüttensandhaltigen Zemente gegenüber dem Portlandzement ein geringfügig verlangsamtes Erstarren abzeichnet.

Tabelle 13 Wasseranspruch bei Normsteife nach DIN EN 196-3 /148/ und Erstarrungsbeginn nach /150, 151/ von Zementen aus Klinker B ohne Hüttensand sowie mit 20 M.-% industriell hergestelltem Hüttensand mit einer Feinheit von 3500 cm²/g

	Klinker B	A99	B99	C99
Wasseranspruch / M.-%	25,8	n. b.	n. b.	n. b.
Erstarrungsbeginn / min	118	139	127	128

Die im Rahmen des PIUS-Projekts /147/ ermittelten Druckfestigkeiten von Normmörteln aus Klinker P18 sind in der Tabelle 14 angegeben und in Bild 11 graphisch dargestellt. Alle Zemente mit jeweils 75 M.-% Hüttensand zeigen bis zu einem Prüfalter von 28 d geringere Festigkeiten als der Vergleichszement ohne Hüttensand. Die 2-d-Druckfestigkeiten der hüttensandhaltigen Zemente liegen mit Werten zwischen 5,4 und 7,7 MPa um 78 bis 84 % niedriger als die Festigkeit des Vergleichszements aus Klinker P18 ohne Hüttensand. Dabei wurden die höchsten Werte vom Zement mit Hüttensandmehl P2 und P3 erreicht, während sich der geringste Wert beim Zement mit Hüttensandmehl P4 ergab. Nach 7 d zeigt der Zement mit Hüttensandmehl P2 mit einer Normdruckfestigkeit von 33,3 MPa ebenfalls den höchsten und der Zement mit Hüttensandmehl P4 mit 24,9 MPa den niedrigsten Wert aller hüttensandhaltigen Zemente. Mit fortschreitender Reaktionszeit macht sich wiederum das Nacherhärtungsvermögen aller untersuchten Hüttensande bemerkbar. Nach 28 d liegen die Druckfestigkeiten der hüttensandhaltigen Mörtel nur noch geringfügig unterhalb der Normdruckfestigkeit des Referenzmörtels aus Klinker P18 von 54,0 MPa. Nach 90 d überschreiten die Druckfestigkeiten aller hüttensandhaltigen Mörtel den Vergleichswert des Mörtels ohne Hüttensand von 61,0 MPa um bis zu 5 MPa. Ein systematischer Einfluss der unterschiedlichen Hüttensande aus dieser Untersuchungsserie ist nach 28 und 90 d nicht mehr erkennbar.

Tabelle 14 Normdruckfestigkeiten von Zementen aus Klinker P18 ohne Hüttensand sowie mit 75 M.-% industriell hergestelltem Hüttensand (Zahlenwerte in MPa, Angaben aus /147/)

Alter	–	P0	P1	P2	P3	P4	P6
2 d	34,4	6,0	6,5	7,4	7,7	5,4	6,3
7 d	45,2	27,4	28,0	33,3	29,4	24,9	25,5
28 d	54,0	53,5	49,8	53,2	51,5	51,5	47,9
90 d	61,0	63,8	64,5	63,2	62,2	66,3	64,9

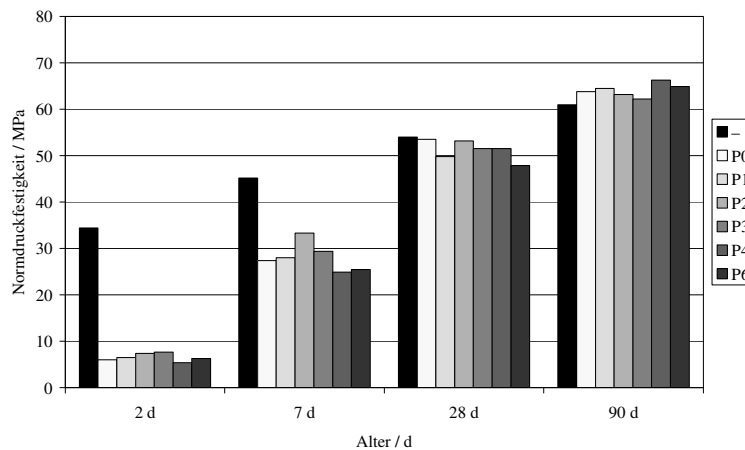


Bild 11: Normdruckfestigkeit von Zementen aus Klinker P18 ohne Hüttensand sowie mit 75 M.-% industriell hergestelltem Hüttensand (Zahlenwerte in MPa, Angaben aus /147/)

Der Wasseranspruch bei Normsteife sowie die Erstarrungszeiten nach DIN EN 196-3 /148/ der Zemente mit Klinker P18 und 75 M.-% industriell hergestellten Hüttensanden sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Hier entsprechen die Ergebnisse, ebenso wie bei den Zementen aus Klinker B, wiederum den Vorgaben der Zementnorm. Der Wasseranspruch der hüttensandhaltigen Zemente liegt mit Werten zwischen 28,0 und 29,0 M.-% um ca. 4 M.-% höher als der Wasseranspruch des Portlandzements aus Klinker P18. Dies ist auf das engere Kornband der gemahlten Hüttensande, erkennbar an den in Tabelle 9 angegebenen Steigungsmaßen, zurückzuführen, die oberhalb von 1,0 gegenüber dem Steigungsmaß des Portlandzements aus Klinker P18 von 0,77 liegen. Sowohl der Erstarrungsbeginn als auch das Erstarrungsende der hüttensandhaltigen Zemente ist gegenüber dem Portlandzement erwartungsgemäß verzögert, ohne dass aus den Zahlenwerten systematische Zusammenhänge in Abhängigkeit vom Hüttensand ableitbar sind.

Tabelle 15 Wasseranspruch bei Normsteife und Erstarrungszeiten nach DIN EN 196-3 /148/ von Zementen aus Klinker P18 ohne Hüttensand sowie mit 75 M.-% industriell hergestelltem Hüttensand (Zahlenwerte in MPa, Angaben aus /147/)

	–	P0	P1	P2	P3	P4	P6
Wasseranspruch / M.-%	24,5	28,0	28,5	28,5	28,5	28,5	29,0
Erstarrungsbeginn / min	130	180	190	185	205	170	180
Erstarrungsende / min	230	435	325	365	340	335	300

Insgesamt ergeben sich also vor allem für die Normdruckfestigkeiten zu frühen Prüfterminen Einflüsse der unterschiedlichen industriellen Hüttensande auf die Zementeigenschaften. Die Ergebnisse der beiden Probenserien lassen eine grobe Abschätzung des Festigkeitsbeitrags der Hüttensande in Form einer Abstufung gemäß folgender Reihungen zu:

$$C99 > B99 > A99$$

$$P2 > P3 > P1 > P0 > P6 > P4$$

Wie die im folgenden Abschnitt beschriebenen Ergebnisse der chemischen Untersuchungen zeigen, kommt die Zusammensetzung des Hüttensand B99 aus der ersten Reihung derjenigen des Hüttensandes P6 aus der zweiten Serie am nächsten. Auf eine Zusammenführung der Er-

gebnisse zu einer vereinheitlichten Reihung wird hier verzichtet, da die beiden Untersuchungsserien mit unterschiedlichen Ausgangsstoffen und auch mit unterschiedlichen Hüttensandgehalten durchgeführt worden sind. Dennoch ist festzuhalten, dass sich die Spannweite der Normdruckfestigkeiten in den ersten Serien mit jeweils 20 M.-% Hüttensand A99, B99 und C99 (rd. 6 - 8 MPa nach 7 d bei gleicher Feinheit) in der selben Größenordnung befindet wie die Spannweite der zweiten Serie mit jeweils 75 M.-% Hüttensand P0 bis P6 (8,4 MPa nach 7 d). Der Festigkeitsbeitrag des Hüttensands C99 kann also als deutlich über den Hüttensanden P0 bis P6 liegend angesehen werden, während der Festigkeitsbeitrag des Hüttensandes A99 noch unterhalb aller Hüttensande der Serie P0 bis P6 einzuordnen ist.

4.1.2 Chemische und mineralogische Hüttensandeigenschaften

Chemische Zusammensetzung

Die Hüttensande A99, B99 und C99 stammen von unterschiedlichen Standorten und unterscheiden sich bereits in ihrer chemischen Zusammensetzung stark voneinander (Tabelle 4). Hierin ist die primäre Ursache ihrer deutlich unterschiedlichen Festigkeitsbeiträge zu sehen. So zeigen die Zemente mit dem aluminiumreichen Hüttensand C99 (15,98 M.-% Al_2O_3), der auch die höchsten hydraulischen Kennzahlen aller hier untersuchten industriellen Hüttensande aufweist, besonders hohe Druckfestigkeiten. Verhältnismäßig niedrige Festigkeiten zeigen die Zemente mit dem Hüttensand A99, der sich durch einen besonders niedrigen Al_2O_3 -Gehalt von 9,41, einem CaO-Anteil von nur 37,17 M.-% sowie entsprechend niedrigen Hydraulizitätskennzahlen auszeichnet. Für die Hüttensande P0 bis P6, ergeben sich hingegen keine strengen Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Druckfestigkeitsbeitrag im Zement. Zwar weisen die Hüttensande P4 und P6 mit den geringsten Druckfestigkeitsbeiträgen dieser Serie auch vergleichsweise niedrige MgO-Gehalte von 7,51 bzw. 7,87 M.-% auf, während die MgO-Gehalte der übrigen PIUS-Hüttensande zwischen 10,88 und 11,47 liegen, eine systematische Abhängigkeit ist hier jedoch nicht gegeben. Aus den hydraulischen Kennziffern lässt sich einzig am f_3 -Wert der Hüttensande P2 und P3 ihr hoher Festigkeitsbeitrag bestätigen. Auf die Abstufung der Festigkeitsbeiträge der Hüttensande P0, P1, P4 und P6 ist jedoch auch dieses Kriterium nicht übertragbar. Die Betrachtung chemischer Kenngrößen ermöglicht hiernach also allenfalls eine grobe Abschätzung des Festigkeitsbeitrags für Hüttensande mit stark unterschiedlicher Zusammensetzung, während die Qualität ähnlich zusammengesetzter Hüttensande, die beispielsweise vom selben Standort stammen, damit nicht hinreichend voneinander unterscheidbar ist.

Röntgendiffraktometrische Ergebnisse

Die Bilder A1 und A2 (siehe Anhang) zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme der industriell hergestellten Hüttensande. Sie sind geprägt vom buckelförmigen Untergrundverlauf, der von dem nahezu vollständig glasigen Charakter der Hüttensande hervorgerufen wird. Zudem zeigen die Diffraktogramme einiger Hüttensande Beugungsreflexe mit geringer Intensität, die auf kleine Mengen kristalliner Bestandteile hinweisen. Anhand dieser Beugungsreflexe lassen sich im Hüttensand A99 Åkermanit sowie in den Hüttensanden B99, C99, P2, P3 und P6 Merwininit als kristalline Phasen identifizieren. Nach diesen Befunden deutet sich bereits im Anlieferungszustand eine andersartige mineralogische Charakteristik des Hüttensands A99 gegenüber allen anderen untersuchten industriell hergestellten Hüttensanden an.

Licht- und rasterelektronenmikroskopische Ergebnisse

Die Bilder A3 bis A10 (siehe Anhang) enthalten licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der industriell hergestellten Hüttensande A99, B99, C99, P2, P4 und P6. Bei der mikroskopischen Betrachtung von Dünnschliffen im Durchlicht erscheinen die Partikel aller Hüttensande transparent und farblos. Die Körner sind überwiegend scharfkantig umrissen. Sehr vereinzelt sind auch kugelige, tröpfchenförmige oder faserige Partikel erkennbar (Bild A5). Einige Körner in allen untersuchten Hüttensanden zeigen eine Neigung zur Schaumbildung während des Granulationsprozesses, erkennbar an den blasenförmigen Einschlüssen im Hüttensandglas. Kristalline Schlackebestandteile sind im Durchlicht ohne Verwendung von Polarisationsfiltern allenfalls an geringfügigen Trübungen der glasigen Matrix erkennbar (Bild A3, A4, A9).

Im Kathodolumineszenzmodus erscheinen die glasigen Bestandteile aller untersuchten industriell hergestellten Hüttensande in bräunlichen Farbtönen. Rein visuell entsteht der Eindruck, dass die verschiedenen Hüttensandgläser unterschiedliche Farbtöne von orange bis zu dunkelbraun aufweisen. Spektrographische Aufzeichnungen dieser Farbtöne belegen jedoch, dass es sich um identische spektrale Verteilungen der Glaslumineszenzen handelt, die sich lediglich in ihrer Intensität unterscheiden. Auf eine Abbildung der aufgenommenen Spektren wird an dieser Stelle verzichtet, da sie im qualitativen Verlauf ausnahmslos den in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Spektren des Glases im laborgranulierten Hüttensand W51 entsprechen. An Schliffen verschiedener Hüttensande wurde versucht, die Beschaffenheit der unterschiedlich stark lumineszierenden Glaspartikel mit weiteren Methoden zu charakterisieren. So wurde eine Vielzahl von EDX-Spektren dieser unterschiedlichen Körner aufgenommen. Sie ergaben, dass die chemische Zusammensetzung dieser Partikel innerhalb eines Hüttensandes keine signifikanten Unterschiede aufweist.

Mit Hilfe der Kathodolumineszenz sind lichtmikroskopisch bei einigen Partikeln des Hüttensandes A99 auch stängelig ausgebildete, teils verzwilligte Kristalle zu erkennen (Bild A3). Sie entsprechen sowohl in ihrem Habitus als auch in ihrer Tracht dem bereits röntgendiffraktometrisch identifizierten Åkermanit. Die Lumineszenz dieser Kristalle ist rot bis braunrot und intensiver als die Lumineszenz des umgebenden Glases. Die in Bild A3 gezeigten Stellen wurden zusätzlich rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Dabei zeigten sich mit dem Rückstreuелеlektronen-Detektor keine Unterschiede der verschiedenen Partikel. Mit dem Kathodolumineszenz-Detektor ließen sich die unterschiedlichen Glas-Partikel aufgrund der geringen Intensitäten ebenfalls nicht voneinander unterscheiden. Hingegen war die Lumineszenz der Åkermanit-Kristalle hinreichend intensiv, um auch im Rasterelektronenmikroskop erfasst zu werden. Bild A4 zeigt die EDX-Spektren unterschiedlicher Stellen des untersuchten Dünnschliffs. Die gleichförmige Intensitätsverteilung der Spektren belegt, dass die chemische Zusammensetzung sowohl in den unterschiedlich hell lumineszierenden Glaspartikeln als auch in den åkermanitischen kristallinen Einschlüssen annähernd gleich ist. Inwieweit mögliche Unterschiede im Gehalt einzelner Neben- bzw. Spurenbestandteile oder der Oxidationszustand der vorhandenen chemischen Komponenten einen Einfluss auf die Intensität der Glaslumineszenz ausübt, konnte mit den verfügbaren Methoden nicht festgestellt werden.

Im Dünnschliff des Hüttensands B99 sind neben völlig glasigen, braun lumineszierenden Partikeln einzelne Körner vorhanden, die sehr feinkörnige, lichtmikroskopisch kaum voneinander unterscheidbare kristalline Bestandteile enthalten (Bild A5). Diese kristallinen Einschlüsse, die röntgendiffraktometrisch als Merwininit charakterisiert werden konnten, zeigen eine helle,

violette Lumineszenzfarbe. Aufgrund ihrer starken Intensität ist diese Lumineszenz auch im Rasterelektronenmikroskop bei Verwendung eines Lumineszenz-Detektors sehr deutlich erkennbar. Ähnliche Lumineszenzmerkmale sind auch in den weiteren untersuchten Hüttensanden erkennbar, sofern sie Merwinit enthalten.

Im Hüttensand C99 (Bild A6) liegt eine Vielzahl von völlig glasigen Partikeln vor, die sich wiederum, ähnlich wie in den anderen Hüttensanden, in der Intensität der braunen Glaslumineszenz voneinander unterscheiden.

Bild A7 zeigt rasterelektronenmikroskopische Bilder von ungeschliffenen Kornoberflächen des Hüttensands P2. Mit dem Kathodolumineszenz-Detektor sind auch hier merwinitische Einschlüsse in einigen Körnern anhand ihrer intensiven Lumineszenz erkennbar. Bei Betrachtung des hier dargestellten Korns im Rückstreuелеlektronen-Bild ist eine oberflächliche Rauigkeit erkennbar. Bei stärkerer Vergrößerung zeigt sich, dass die Kornoberflächen im Bereich der merwinitischen Domänen eine sehr feine Porosität aufweisen. Diese ist auf die höhere Dichte des Merwinit ($\rho = 3,15 \text{ g/cm}^3$) gegenüber dem Hüttensandglas ($\rho = 2,87 \text{ g/cm}^3$) zurückzuführen. Infolge dieses Dichteunterschieds von rd. 9 % ist davon auszugehen, dass bei der Kristallisation von Merwinit mechanische Spannungen im Gefüge entstehen und sowohl die beobachteten Oberflächenrauigkeiten als auch die mikroporösen Strukturen hervorrufen können. Derart unregelmäßige Kornoberflächen können bei der Hydratation zu einer erhöhten Keimbildungsrate der Reaktionsprodukte führen und damit den Festigkeitsbeitrag im Zement günstig beeinflussen.

Beim Hüttensand P4 handelt es sich nach den mikroskopischen Befunden (Bild A8) um eine vergleichsweise schaumige Schlacke mit einer etwas erhöhten Anzahl blasenförmiger Einschlüsse im Schlackeglas. Im Kathodolumineszenz-Modus sind lichtmikroskopisch wiederum braune Lumineszenzfarben des Schlackeglases zu erkennen. Dabei unterscheidet sich in diesem Hüttensand die Intensität der Lumineszenz nicht nur zwischen verschiedenen Körnern, sondern in besonderem Maß auch innerhalb einzelner Hüttensandpartikel. Es sind schlierenförmige Domänen mit sehr schwacher Lumineszenzintensität erkennbar, von denen die Körner mitunter durchzogen werden.

Ein ähnliches Erscheinungsbild, sowohl mit unterschiedlich stark lumineszierenden Glaspartikeln nebeneinander als auch mit einer schlierenartigen Verteilung unterschiedlicher Intensitäten der braunen Glaslumineszenz innerhalb einzelner Partikel, zeigt sich auch im Hüttensand P6 (Bild A9). Zudem enthält dieser Hüttensand einzelne Körner mit merwinitischen kristallinen Ausscheidungen, erkennbar an der entsprechenden violetten Lumineszenzfarbe.

In Bild A10 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Streupräparaten der Hüttensandmehle P0 bis P6 dargestellt. Derartige Streupräparate sind vergleichsweise einfach und mit gut reproduzierbarer Belegungsdichte herstellbar. Bei den gezeigten Abbildungen handelt es sich um Übersichts-Aufnahmen im Kathodolumineszenz-Modus bei 100-facher Vergrößerung. Merwinithaltige Körner erscheinen als helle Flecken, während die vergleichsweise intensitätsschwache Glaslumineszenz nicht ausreicht, um von dem verwendeten Kathodolumineszenz-Detektor erfasst zu werden. Der rein visuelle Vergleich der Aufnahmen ermöglicht die einfache Erstellung einer Reihenfolge der Hüttensande nach der Lumineszenzhäufigkeit und damit nach dem Merwinitgehalt. Es ergibt sich folgende Reihung sortiert nach abnehmendem Merwinitgehalt:

$$P6 > P2 > P0 > P3 > P1 > P4$$

Diese Reihung entspricht nicht exakt der im Zuge der Festigkeitsuntersuchungen getroffenen Reihung. Jedoch sind ähnliche Tendenzen erkennbar, die eine grobe Korrelation des Festigkeitsbeitrags mit der Neigung zur Merwinitbildung belegen. So liefert beispielsweise der Hüttensand P4, in dem kein Merwinit zu finden ist, den geringsten Festigkeitsbeitrag, während andererseits der Hüttensand P2 einen deutlichen Merwinitanteil enthält und sich dabei vergleichsweise günstig auf die Frühfestigkeit im Zement auswirkt. Eine deutliche Ausnahme stellt der Hüttensand P6 dar, der nach der Lumineszenzhäufigkeit die meisten merwinitischen Partikel enthält, in den Festigkeitsuntersuchungen jedoch einen vergleichsweise geringen Festigkeitsbeitrag lieferte. Eine Vorhersage des Festigkeitsbeitrags allein anhand der Lumineszenzhäufigkeit ist also nicht ohne Weiteres möglich.

4.1.3 Thermisches Verhalten der Hüttensande

Differenzthermoanalytische Ergebnisse

Die DTA-Kurven der Hüttensande A99, B99 und C99 sind in Bild A11 (siehe Anhang) dargestellt. Sie entsprechen im Grundsatz den thermoanalytischen Beschreibungen in /64/. Danach ist ein erstes schwaches endothermes Signal im Temperaturbereich zwischen rd. 700 und 800 °C zu erwarten, das einen für viele Gläser typischen Übergangszustand andeutet. Bei ca. 870 °C wird dann das mögliche Auftreten eines ersten exothermen Peaks beschrieben, das die Bildung von Merwinit anzeigt. Daran schließt sich die Lage des exothermen Peaks an, der der Entstehung von Melilith entspricht.

Die DTA-Kurve des Hüttensands A99 zeigt nur eines dieser exothermen Signale. Wie die im folgenden Abschnitt beschriebenen Ergebnisse der Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie belegen, handelt es sich dabei um das von der Melilith-Bildung hervorgerufene Signal. Eine Bildung von Merwinit im Hüttensand A99 kann demnach anhand der DTA-Kurve ausgeschlossen werden.

Demgegenüber zeigt die DTA-Kurve des Hüttensands B99 im Anschluss an das endotherme Glasübergangs-Signal insgesamt drei dicht beieinander liegende exotherme Signale im Temperaturbereich zwischen ca. 850 und 950 °C. Es ist davon auszugehen, dass das erste Signal der Bildung von Merwinit entspricht, während es sich bei den anderen beiden Signalen um die Auswirkung der Kristallisation von Melilith, einmal unmittelbar aus dem Hüttensandglas und einmal aus dem primär gebildeten Merwinit, handelt. Dieser Reaktionsverlauf lässt sich ebenfalls mit Hilfe der Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie, die im folgenden Abschnitt beschrieben wird, bestätigen. Die Betrachtung der Standardbildungsenthalpien liefert einen zusätzlichen Beleg für diesen Verlauf der Kristallisationsreaktionen. Aus den verfügbaren thermodynamischen Daten für die Bildungsenthalpien ΔH_f /155/ und –entropien ΔS_f /156/ für verschiedene silicatische Verbindungen aus den Oxiden lassen sich nach der Gleichung

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \cdot \Delta S_f$$

deren freie Bildungsenthalpien ΔG_f berechnen. Sie betragen bei 900 °C für Gehlenit und Åkermanit als Endglieder der Melilith-Mischkristallreihe -269,9 kJ/mol bzw. -356,3 kJ/mol sowie für Merwinit -444,6 kJ/mol. Die Umwandlung vom Merwinit zum Melilith bewirkt demnach eine Freisetzung von Energie. Da im kristallinen Zustand nur geringfügige Änderungen der Entropie zu erwarten sind, äußert sich diese Umwandlung als exothermer Prozess, d. h. als Temperaturerhöhung infolge der Abgabe von Reaktionswärme.

Der Hüttensand C99 zeigt bei der DTA-Messung ein breites exothermes Entglasungs-Signal, das offenbar durch die Überlagerung von zwei oder mehreren, dicht beieinander liegenden Peaks entsteht. Eine eindeutige Zuordnung zu bestimmten kristallinen Phasen ist nicht möglich. Jedoch zeigt sich auch hier, dass der Kristallisationsprozess bis zum melilithischen Endprodukt über die Bildung mindestens einer Zwischenphase abläuft.

Ähnliche Verläufe zeigen auch die DTA-Kurven der Hüttensande P0 bis P6 (Bild A12, siehe Anhang). Im Anschluss an das endotherme Glasübergangs-Signal ist jeweils ein Satz von drei exothermen Peaks erkennbar, die mehr oder weniger stark überlagert sind. Die Hüttensande unterscheiden sich voneinander im Wesentlichen durch die Intensität dieser exothermen Signale.

Die Ergebnisse der thermoanalytischen Messungen haben keinen quantitativen Charakter und sind daher nicht signifikant genug, um einen systematischen Zusammenhang mit den in Kapitel 4.1.1 dargestellten Druckfestigkeitsbeiträgen herzustellen. Dennoch zeigen die DTA-Kurven der Hüttensande P2 und P3, die sich durch vergleichsweise hohe Festigkeitsbeiträge im Zement auszeichnen, die ausgeprägtesten Merwinit-Signale aller hier untersuchten industriellen Hüttensande. Demgegenüber ist im Hüttensand L99 mit dem geringsten Festigkeitsbeitrag differenzthermoanalytisch keine Merwinitbildung während der Kristallisation zu erkennen.

Ergebnisse der Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie

In der zweidimensionalen Draufsicht auf die Darstellung aller jeweils 36 Einzeldiffraktogramme zu jeder Hüttensanduntersuchung mittels Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie lassen sich anhand des Schwärzungsgrades die Winkellagen und der jeweilige thermische Stabilitätsbereich der zugehörigen kristallinen Phase erkennen. So zeigen die Darstellungen der Hochtemperatur-Diffraktogramme aller industriell hergestellten Hüttensande (Bild A13 und A14, siehe Anhang) eine mit steigender Temperatur zunehmende Beugungsintensität bei rd. $31,0^\circ$ (2 Theta). Sie entspricht dem Hauptreflex des Meliliths, zu dem auch die etwas intensitätsschwächeren Beugungssignale bei etwa $28,8$, $36,2$ und $37,1^\circ$ (2 Theta) gehören. In den Hochtemperatur-Röntgendiffraktogrammen des Hüttensands A99 (Bild A13) sind keine weiteren Beugungssignale erkennbar, die sich kristallinen Phasen zuordnen lassen.

Hingegen ist in der Darstellung der Hochtemperatur-Röntgendiffraktogramme des Hüttensands B99 im Temperaturbereich zwischen rd. 750 und 950°C eine Schwärzung bei ca. $33,1^\circ$ (2 Theta) zu erkennen, die dem Auftreten von Merwinit entspricht. Mit zunehmender Temperatur baut sich dieser ursprünglich gebildete Merwinit-Anteil, den differenzthermoanalytischen Befunden entsprechend, zugunsten einer weiteren Bildung von Melilith wieder ab.

Im Hüttensand C99 ergibt sich ein davon abweichendes Bild. Zunächst ist eine starke Schwärzung bei ca. $35,4^\circ$ (2 Theta) erkennbar, bei der es sich vermutlich um ein Artefakt handelt, das bereits in der Ausgangsprobe vorhanden war. Bei diesem Winkel liegt der Hauptbeugungsreflex von Magnetit (Fe_3O_4), der durch die teilweise Oxidation eines einzelnen, beim Abstich der Schlacke aus dem Hochofen mitgerissenen und hier versehentlich mitpräparierten Eisen-Partikels entstanden sein kann. Darüber hinaus sind aber noch weitere Beugungsintensitäten bei ca. $33,8$ und $34,8^\circ$ (2 Theta) erkennbar, die erstmalig bei knapp 800°C auftreten und mit zunehmender Temperatur nicht wieder abgebaut werden. Sie lassen sich dem Monticellit zuordnen. Die weiteren in der Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie

dieses Hüttensands auftretenden, vergleichsweise schwachen Beugungsintensitäten beispielsweise bei $34,1^\circ$ (2 Theta) sind nicht näher zu charakterisieren.

In Bild A14 ist erkennbar, dass die Hüttensande P0 und P1 keine ausgeprägte Neigung zur Merwinithbildung zeigen. Die Entstehung von Melilith erfolgt in diesen Hüttensanden also im Wesentlichen direkt aus dem Glas mit einer nur geringen Bildung einer kristallinen Übergangsphase. Dagegen tritt in den Hochtemperatur-Röntgendiffraktogrammen der Hüttensande P2, P3 und P6 bei $33,1^\circ$ (2 Theta) ein deutliches Beugungssignal von Merwinith auf, das bereits bei 750°C vorhanden ist und bis zum Ende der Hochtemperaturmessungen bei 1100°C erhalten bleibt. Schließlich zeigen die Messungen des Hüttensands P4 eine Schwärzung bei $33,1^\circ$ (2 Theta) im Temperaturbereich zwischen 750 und 850°C , die mit steigender Temperatur wieder verschwindet. Hier wird offenbar, ähnlich wie im Hüttensand B99, zunächst Merwinith als Übergangsphase gebildet und bei steigender Temperatur wieder abgebaut. Die Hochtemperatur-Diffraktogramme der Hüttensande P0 und P2 zeigen zusätzlich noch weitere Intensitäten im Temperaturbereich bis ca. 950°C bei den Winkeln $32,6$, $33,9$ und $34,8^\circ$ (2 Theta). Eine eindeutige Identifizierung der entsprechenden kristallinen Übergangsprodukte, die mit zunehmender Temperatur wieder abgebaut werden, ist nicht gelungen.

In Übereinstimmung mit den thermoanalytischen Untersuchungen bestätigt sich durch die Hochtemperatur-Röntgenbeugung die ausgeprägte Neigung der Hüttensande P2 und P3 zur Merwinithbildung während der Kristallisation. Auch die chemisch ähnlich zusammengesetzten Hüttensande B99 und P6 sowie in geringem Maße auch der Hüttensand P4 zeigen Beugungssignale von Merwinith. Eine Quantifizierung der gebildeten Merwinith-Mengen anhand des Schwärzungsgrades in den entsprechenden Diagrammen ist nicht möglich. Aus den Intensitäten der thermoanalytischen Signale lässt sich jedoch entnehmen, dass Neigung zur Merwinithbildung in den Hüttensanden B99, P4 und P6 weniger ausgeprägt ist als in den Hüttensanden P2 und P3.

Röntgendiffraktometrie der vollständig auskristallisierten Hüttensande

Nach einer Lagerung bei 1000°C für 20 h im Laborofen sind die ursprünglich glasigen Anteile der Hüttensande vollständig auskristallisiert. Die infolge der thermischen Behandlung stabilisierten Kristallisationsprodukte der industriell hergestellten Hüttensande wurden nach dem Abkühlen röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. Die Resultate sind in Bild A15 und A16 (siehe Anhang) zu sehen. Als kristalline Hauptbestandteile konnten Melilith mit unterschiedlicher Mischkristall-Zusammensetzung identifiziert werden.

Aus den genauen Winkellagen der melilithischen Beugungsreflexe lässt sich nach /157/, ebenso wie aus den Gitterkonstanten a und c , der åkermanitische und der gehlenitische Anteil der jeweils gebildeten Mischkristalle bestimmen. Daher wurden die Kristallstrukturen der Melilith aus den röntgenpulverdiffraktometrischen Daten mit Hilfe der Rietveld-Methode berechnet. Im Zuge dieser Auswertungen bestätigte sich zunächst die bereits bei /157/ beschriebene Feststellung, dass die Abhängigkeit der einzelnen Gitterkonstanten von der Mischkristallzusammensetzung nicht über den gesamten Zusammensetzungsbereich linear verläuft. Gegenüber den Endgliedern Åkermanit und Gehlenit weisen die dazwischen liegenden Mischkristall-Zusammensetzungen in der Realität etwas größere Gitterkonstanten auf als gemäß dem Vegard'schen Gesetz durch lineare Interpolation der Endglieder-Werte abgeleitet werden kann. Daher wurden in den hier vorliegenden Untersuchungen nur die in /157/ angegebenen Daten der Mischkristallreihe von 25 bis 75 % Åkermanit ohne die zugehörigen Endglieder als

Referenzwerte für das jeweilige Verhältnis von Åkermanit zu Gehlenit herangezogen. Weiterhin stellte sich heraus, dass eine universellere Beurteilung der Hüttensande anhand des åkermanitischen Anteils der Melilithe gegeben ist, wenn nicht die mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmten Gitterkonstanten a und c zur Auswertung herangezogen werden, sondern der im Zuge einer einfachen Einzelpeak-Auswertung ermittelte d-Wert des (211)-Reflexes. Dieser Reflex entspricht bei Raumtemperatur der stärksten beobachteten Beugungsintensität bei etwa $31,3^\circ$ (2 Theta). Tabelle 16 enthält die Ergebnisse dieser Auswertungen. Daraus ergeben sich folgende Reihungen der industriellen Hüttensand-Serien, sortiert nach dem röntgendiffraktometrisch ermittelten Åkermanit-Anteil der Melilithe im vollständig auskristallisierten Zustand:

$$C99 < B99 < A99$$

$$P3 < P2 < P4 < P1 < P0 < P6$$

Auch hier ist keine völlig synchrone Abhängigkeit mit den in Kapitel 4.1.1 angegebenen Festigkeitsbeiträgen vorhanden, obwohl für die meisten untersuchten Hüttensande ähnliche Tendenzen zu erkennen sind und ein abnehmender Åkermanit-Anteil der Melilithe im auskristallisierten Zustand in etwa einem steigenden Festigkeitsbeitrag im Zement entspricht. Insbesondere der Hüttensand P4 bildet in diesem Zusammenhang jedoch eine deutliche Ausnahme. Eine stärkere, wenngleich ebenfalls unvollständige Korrelation ergibt sich im Vergleich mit den in Tabelle 4 angegebenen chemischen Kennwerten, da mit steigendem f_1 -Wert der Hüttensande ein abnehmender Åkermanit-Anteil der vollständig auskristallisierten Melilithe vorliegt. Demnach ist aus der Melilith-Zusammensetzung kein über die chemischen Kenndaten hinausgehendes Kriterium zur Beurteilung des Festigkeitsbeitrags von Hüttensanden zum Zement abzuleiten.

Tabelle 16 Gitterkonstanten und d-Werte des (211)-Reflexes und daraus abgeleiteter Åkermanit-Anteil der Melilithe in den vollständig auskristallisierten industriell hergestellten Hüttensanden

Hüttensand	a / Å	c / Å	d(211) / Å	Åkermanit-Anteil / %
A99	7,7854	5,0269	2,8610	65,6
B99	7,7642	5,0304	2,8577	54,7
C99	7,7550	5,0469	2,8533	40,0
P0	7,7704	5,0222	2,8604	63,8
P1	7,7631	5,0283	2,8596	61,0
P2	7,7644	5,0286	2,8577	54,7
P3	7,7590	5,0323	2,8575	54,0
P4	7,7661	5,0294	2,8587	58,1
P6	7,7645	5,0274	2,8577	64,9

An den Röntgendiffraktogrammen der auskristallisierten Hüttensande sind außerdem Beugungssignale weiterer kristalliner Phasen zu erkennen. So enthalten alle Hüttensande nach der Temperaturbehandlung Anhydrit, der durch Oxidation des ursprünglich sulfidischen Schwefels gebildet wurde. In den Hüttensanden A99, P0 und P1 treten außerdem die Beugungsreflexe eines Diopsids ($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) auf, während im Hüttensand B99 durch die thermische Behandlung Sulfatpurrit ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$) entstanden ist. Die auskristallisierten Hüttensande C99 und P3 enthalten zusätzlich zum Melilith und Anhydrit auch Monticellit. Hüttensand P2 zeigt neben den Melilith-Reflexen Beugungspeaks der Phasen Monticellit und Merwinit. Im kristallisierten Hüttensand P6 ist ebenfalls noch Merwinit sowie Sulfatpurrit vorhanden. Darüber hinaus sind in den Röntgendiffraktogrammen einiger auskristallisierter

Hüttensande weitere Beugungsreflexe vorhanden, die nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können. Möglicherweise gehören diese Peaks zu den Phasen Rutil (TiO_2) bzw. Perowskit (CaTiO_3). Sie sind als solche in den entsprechenden Diffraktogrammen gekennzeichnet.

Im Wesentlichen unterstreichen die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen an den vollständig auskristallisierten Hüttensanden, dass die sich mit Abschluss der Kristallisationsreaktionen einstellenden Phasenzusammensetzungen sehr unterschiedlich sein können. Allen Hüttensanden gemeinsam ist lediglich die Entstehung von Anhydrit durch Oxidation des ursprünglich vorhandenen Sulfids sowie die Bildung von Melilith. Hinweise auf eine ursprünglich vorhandene Neigung zur Merwinithbildung ergeben sich nur aus den Diffraktogrammen der auskristallisierten Hüttensande P2 und P6, in denen ein Teil des Merwinites auch nach dem Abschluss der Kristallisationsreaktionen erhalten geblieben ist. Systematische Zusammenhänge mit dem Festigkeitsbeitrag der Hüttensande liegen jedoch nicht vor.

4.2 Laborgranulierte Hüttensande mit unterschiedlicher Zusammensetzung

4.2.1 Zementeigenschaften

In Tabelle 17 sind die im PIUS-Projekt /147/ ermittelten und dokumentierten Werte der Normdruckfestigkeitsentwicklung von Zementen aus Klinker P18 mit 75 M.-% laborgranulierten Hüttensandmehlen unterschiedlicher Zusammensetzung angegeben. Bild 12 zeigt eine graphische Darstellung der Ergebnisse.

Tabelle 17 Normdruckfestigkeiten von Zementen aus Klinker P18 mit 75 M.-% dotiertem laborgranuliertem Hüttensand (Zahlenwerte in MPa, Angaben aus /147/)

Alter	P4u	W48	W50	W51	W53	W56
2 d	7,2	3,9	6,4	9,4	8,5	4,2
7 d	30,8	15,5	29,1	31,3	28,0	14,8
28 d	55,8	42,8	53,9	50,9	44,6	37,0
90 d	66,1	52,3	63,4	61,2	57,2	52,8

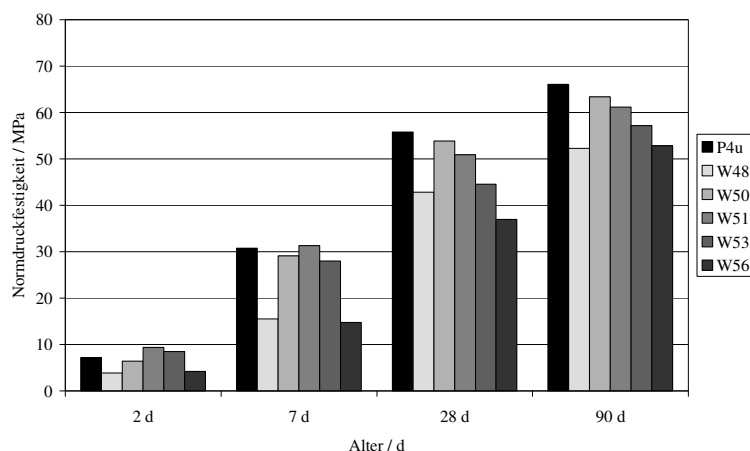


Bild 12: Normdruckfestigkeiten von Zementen aus Klinker P18 mit 75 M.-% undotiertem bzw. dotiertem laborgranuliertem Hüttensand (Zahlenwerte in MPa, Angaben aus /147/)

Gemessen am chemisch nicht weiter veränderten Hüttensandmehl P4u, dessen Zusammensetzung dem Hüttensand P4 entspricht, zeigen die Hüttensande W48, W50 und W56 zu allen

Prüfterminen teils erheblich geringere Festigkeitsbeiträge. Die 2- und 7-d-Normdruckfestigkeiten der Zemente mit den Hüttensanden W51 und W53 liegen in etwa auf dem selben Niveau wie der Zement mit Hüttensand P4u, dessen Druckfestigkeit nach 2 d 7,2 MPa und nach 7 d 30,8 MPa beträgt. Nach 28 und 90 d unterschreiten auch die Zemente mit Hüttensand W51 und W53 die Leistungsfähigkeit des Zements mit Hüttensand P4u, dessen Normdruckfestigkeit bei 55,8 MPa (28 d) bzw. 66,1 MPa (90 d) liegt. Aus den Frühfestigkeiten ergibt sich folgende Reihung der laborgranulierten Hüttensande nach ihrem Festigkeitsbeitrag:

$$W51 > P4u/W50/W53 > W48 > W56$$

Sie stehen, wie im folgenden Abschnitt näher erläutert, zu einem großen Teil mit der chemischen Zusammensetzung in Zusammenhang.

4.2.2 Chemische und mineralogische Eigenschaften der Hüttensande

Chemische Zusammensetzung

Die chemischen Zusammensetzungen der aus dem Hüttensand P4 im Labor erschmolzenen Hüttensande sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Zunächst ist ersichtlich, dass die Zusammensetzung des ohne weitere Dotierung laborgranulierten Hüttensands P4u erwartungsgemäß keine größeren Unterschiede zum Ausgangshüttensand zeigt. Die Hüttensande W48, W50 und W51 zeichnen sich infolge entsprechender Dotierungen durch C/S-Verhältnisse von 0,91, 1,20 bzw. 1,35 gegenüber einem C/S-Wert von 1,15 im Hüttensand P4u aus. Aus dem Vergleich mit den in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Druckfestigkeitsbeiträgen zeigt sich anhand dieser Hüttensande ein günstiger Einfluss steigender C/S-Verhältnisse. Der mit Al_2O_3 auf einen Gehalt von 16,84 M.-% aufdotierte Hüttensand W53 zeigt gegenüber dem Hüttensand P4u mit 10,97 M.-% Al_2O_3 keine merkliche Erhöhung des Druckfestigkeitsbeitrags. Im Hüttensand W56 führt der stark erhöhte TiO_2 -Gehalt von 2,66 M.-% zu einer deutlichen Minderung des Normdruckfestigkeitsbeitrags gegenüber dem Hüttensand P4u, der nur 0,64 M.-% TiO_2 enthält.

Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie

Bild A17 (siehe Anhang) zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der laborgranulierten Hüttensande mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Nach diesen Ergebnissen sind nur im Hüttensand W51 kristalline Bestandteile nachweisbar, der beträchtliche Anteile an Merwinitt und Bredigit enthält.

Licht- und rasterelektronenmikroskopische Befunde

Die Ergebnisse der licht- und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen an den laborgranulierten Hüttensanden W48, W50, W51, W53 und W56 sind in den Bildern A18 bis A27 (siehe Anhang) dargestellt. Das Mikrogefüge des laborgranulierten Hüttensands P4u (Bild A18) ähnelt dem Erscheinungsbild des industriell granulierten Hüttensand P4 (Bild A8). Im mikroskopischen Durchlicht ist, wie auch in den anderen laborgranulierten Hüttensanden, eine Vielzahl an blasenförmigen Einschlüssen zu erkennen. Kristalline Bestandteile liegen nicht vor. Das Hüttensandglas zeigt überwiegend mittelbraune Lumineszenzen, stellenweise mit äußerst schwach lumineszierenden, schlierenartigen Domänen.

Für den Hüttensand W48 (Bild A19) ergeben sich ähnliche Beobachtungen mit einer Reihe stark poröser Körner neben kompakteren Partikeln. Wiederum können mikroskopisch keine kristallinen Strukturen identifiziert werden, und das Glas zeigt unterschiedlich intensive braune Lumineszenzen, stellenweise mit schlierenförmigen intensitätsschwachen Bereichen.

Auch Hüttensand W50 (Bild A20) enthält keine mikroskopisch erkennbaren kristallinen Einschlüsse, jedoch eine Vielzahl poröser Partikel sowie auch kompakte Körner. Es liegen die bekannten braunen Glaslumineszenzen, teils mit Bereichen unterschiedlich starker Intensität vor.

Hüttensand W51 (Bild A21) zeigt ein von den anderen Hüttensanden gänzlich abweichendes Mikrogefüge. Zwar liegen auch hier sowohl massive als auch stark poröse Partikel vor, jedoch sind zusätzlich große Bereiche mit kristallinen Einschlüssen und auch vollständig kristalline Körner vorhanden. Die mikroskopische Auszählung eines Streupräparats ergab einen Glasanteil von nur 52 %. Während die glasigen Bereiche im Kathodolumineszenz-Modus die gleichen braunen Farben zeigen wie die bislang beschriebenen sonstigen Hüttensande, sind in den kristallinen Bereichen zwei verschiedene Lumineszenzfarben unterscheidbar. Die eine ist violett und entspricht der Lumineszenzfarbe der bereits in einigen der industriell hergestellten Hüttensande beobachteten Merwiniten. Die zweite erscheint blau mit etwas geringerer Intensität als die violette Merwinit-Lumineszenz. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei den blau lumineszierenden Kristallen um den bereits röntgendiffraktometrisch nachgewiesenen Bredigit handelt.

Stellvertretend auch für alle anderen braunen Glaslumineszenzen ist in Bild A22 eine Serie spektrographischer Aufzeichnungen der Kathodolumineszenz im Glas des Hüttensands W51 dargestellt. Es ist ein charakteristischer Verlauf im mittel- bis langwelligen Bereich des sichtbaren Lichts mit breiten Maxima bei ca. 600 nm und bei ca. 650 nm erkennbar. Die Abbildung verdeutlicht auch, dass über einen Zeitraum von mehreren Minuten die Lumineszenzintensität infolge der kathodischen Anregung abnimmt, wobei die qualitative Charakteristik und damit die visuell wahrnehmbare Farbe erhalten bleibt und lediglich dunkler wird. Vermutlich ist dies auf die Entstehung eines Brennflecks und die damit verbundene Tönung des Dünnschliffs an der bestrahlten Stelle zurückzuführen.

Die Lumineszenzspektren der kristallinen Bestandteile (Bild A23) zeigen einen weniger breiten Verlauf im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts. Ihre Maxima liegen sowohl für den Merwinit als auch für den Bredigit im Bereich zwischen etwa 680 und 700 nm. Zusätzlich ist im Spektrum des Merwiniten noch ein weiteres, schwaches Intensitätsmaximum bei rd. 410 nm erkennbar. Sowohl beim Merwinit als auch Bredigit handelt es sich um orthosilicatische, verhältnismäßig dicht gepackte Strukturen [158, 159]. Aus der verhältnismäßig ähnlichen spektralen Verteilung der Lumineszenzintensität in diesen beiden Phasen lässt sich schließen, dass es sich hierbei um ein intrinsisches Lumineszenzphänomen handelt, das von den unvernetzten SiO_4 -Tetraedern hervorgerufen wird. Dafür spricht auch, dass das Maximum der Lumineszenz im Merwinit bzw. Bredigit in etwa mit dem zweiten breiten Maximum der Lumineszenz in den Hüttensandgläsern bei ca. 650 nm übereinstimmt, da die SiO_4 -Tetraeder im Hüttensandglas ebenfalls weitgehend unvernetzt sind.

An dem deutlich verminderten Glasgehalt des Hüttensands W51, der sich von den übrigen Hüttensanden im Wesentlichen durch den hohen C/S-Wert von 1,35 unterscheidet, zeigt sich zunächst der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Viskosität der Schmelze. Die

hohe Basizität dieses Hüttensandes bedeutet zusätzlich, dass der Schmelzpunkt stark erhöht ist, in diesem Fall vermutlich bereits nur wenig unterhalb der Tiegeltemperatur von 1600 °C im Tammann-Ofen lag und somit ebenfalls zur vermehrten Kristallbildung beigetragen hat. Auch das Auftreten von Bredigit, einem Calciumsilicat mit geringen Mg-Anteilen, ist auf die besondere chemische Zusammensetzung des Hüttensands W51 mit einem sehr hohen C/S-Verhältnis zurückzuführen.

Rasterelektronenmikroskopisch ist das Erscheinungsbild der kristallinen Ausscheidungen im Hüttensand W51 typisch für die meisten hier beobachteten merwinitischen Morphologien. Sie sind überwiegend fein verästelt mit dendritischen Strukturen (Bild A21). Im Übergang zu den noch vollglasigen Bereichen sieht man stellenweise extrem feine Substrukturen, die sich selbst mit den im Rasterelektronenmikroskop erreichbaren Vergrößerungen nicht immer auflösen lassen. Insofern können diese Übergänge zwischen Glas und kristallinem Merwinit als submikroskopische Strukturen beschrieben werden, in denen die vollständige Einstellung einer Fernordnung auf atomarer Ebene offenbar noch nicht erreicht ist. Andere Bereiche mit kristallinen Ausscheidungen im selben Hüttensand bestehen aus Ansammlungen von bereits etwas größer gewachsenen, deutlich voneinander unterscheidbaren Kristallindividuen. An der im Bild A24 exemplarisch gezeigten Stelle ist bereits im Rückstreuелеktronenbild anhand der unterschiedlichen Grautönungen zu erkennen, dass der Bildausschnitt Kristalle mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung enthält. Um die einzelnen Kristallarten mineralogischen Phasen zuzuordnen, und auch um die Veränderung der chemischen Zusammensetzung infolge der Kristallisation zu beschreiben, wurden EDX-Analysen an verschiedenen Stellen des entsprechenden Hüttensandkorns durchgeführt. Die aufgezeichneten Spektren sind ebenfalls in Bild A24 dargestellt. Das EDX-Spektrum des ungestörten Hüttensandglases zeigt im Wesentlichen die charakteristischen Röntgenlinien der Elemente Ca, Si, Al und Mg. Das Spektrum der dunkleren Kristalle zeigt im Vergleich dazu ein deutlich schwächeres Al-Signal sowie einen geringfügig erhöhten Mg-Peak. Es entspricht der Elementverteilung im Merwinit. Die EDX-Punktanalyse des Restglases in unmittelbarer Umgebung des Merwinit zeigt dagegen ein gegenüber dem ungestörten Glas stark erhöhtes Al-Signal und ein deutlich schwächeres Mg-Signal. Die im Rückstreuелеktronenbild heller erscheinenden Kristalle zeigen im EDX-Spektrum gegenüber dem ungestörten Glas eine deutliche Verarmung sowohl an Al als auch an Mg und Si und entsprechen der chemischen Zusammensetzung des Bredigits. Das direkt neben den Bredigitkristallen befindliche Restglas enthält wiederum deutlich mehr Al als das ursprüngliche Hüttensandglas. Durch die Anreicherung des verbleibenden Restglases an Al infolge der Ausscheidung von Merwinit und Bredigit ist daher, neben der bereits in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Erhöhung der Oberflächenrauigkeit, ein weiterer begünstigender Einfluss auf den Festigkeitsbeitrag bei der hydraulischen Erhärtung zu erwarten. Dem Bredigit selbst wird eine deutliche hydraulische Aktivität nur bei Temperaturen von rd. 200 °C, also unter hydrothermalen Bedingungen zugeschrieben /160/. Im Zement kann also eine direkte Beteiligung des Bredigits an den Erhärtungsreaktionen nicht erwartet werden.

W53 zeigt ein mit den Hüttensanden P4u, W48 und W51 vergleichbares Mikrogefüge (Bild A25). Im Durchlicht sind Körner mit unterschiedlich großen Porenanteilen zu erkennen. Die Kathodolumineszenz zeigt die bereits bekannten braunen, stellenweise schlierigen verteilten Farben im Hüttensandglas, während kristalline Ausscheidungen nicht erkennbar sind.

Die Kathodolumineszenz des Glases im Hüttensand W56 unterscheidet sich farblich von der Glaslumineszenz in allen anderen untersuchten Hüttensanden (Bild A26). Sie erscheint hier grüngrau, zeigt aber ähnliche Intensitätsunterschiede wie die braune Lumineszenz der übrigen

Proben. Das zugehörige Spektrum ist in Bild A27 dargestellt. Im Vergleich mit der spektralen Verteilung der in Bild A22 gezeigten braunen Glaslumineszenzen ist hier eine geringfügige Verlagerung zu kleineren Wellenlängen und auch eine unterschiedliche Verteilung der Intensitäten erkennbar. So liegt im Spektrum der grüngrauen Lumineszenz das erste breite Maximum zwischen 550 und 600 nm und ist deutlich ausgeprägter als das zweite Maximum bei ca. 650 nm. Da die Lumineszenzintensität in diesem Hüttensand insgesamt sehr schwach ist, kann der Einfluss des erhöhten TiO_2 -Gehalts als extrinsischer Effekt betrachtet werden, der die Anzahl der ursprünglichen Aktivatorzentren in der silicatischen Glasstruktur weitgehend verringert.

4.2.3 Thermisches Verhalten der Hüttensande

Differenzthermoanalytische Ergebnisse

Qualitativ zeigen die DTA-Kurven der laborgranulierten Hüttensande mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung einen ähnlichen Verlauf wie die industriellen Hüttensande (Bild A28, siehe Anhang). Einem ersten schwach endothermen Signal bei etwa 750 °C folgt jeweils ein sich teils überlagernder Satz mehrerer exothermer Kristallisationspeaks. Dabei sind die Peaks in den Messungen der Hüttensande W50 und W51 deutlicher voneinander differenziert als in den Messungen der anderen laborgranulierten Proben. Demnach liegt eine ausgeprägte Neigung zur Merwinitbildung bei der Entglasung insbesondere in diesen beiden Hüttensanden vor, die sich in den Mörteluntersuchungen durch vergleichsweise hohe Festigkeitsbeiträge zum Zement ausgezeichnet haben.

Ergebnisse der Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie

Die in Bild A29 (siehe Anhang) dargestellten Messungen mittels Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie bestätigen die thermoanalytischen Befunde. Danach ist anhand der Schwärzung bei ca. 33,1° (2 Theta) eine erkennbare Merwinitbildung im Zuge der Entglasung vor allem bei den Hüttensanden P4u, W50 und W51 zu sehen. Während der Merwinit in den Hüttensanden P4u und W50 noch unterhalb von 1000 °C wieder abgebaut wird, bleibt er im Hüttensand W51 bis zum Abschluss der Kristallisationsreaktionen erhalten. Als Hauptprodukt der Kristallisation tritt in allen Hüttensanden Melilith auf, wie am Schwärzungsgrad bei 28,8, 31,0, 36,2 und 37,1° (2 Theta) zu erkennen ist.

Röntgendiffraktometrie der vollständig auskristallisierten Hüttensande

Wiederum wurde der Phasenbestand der Hüttensande im vollständig kristallisierten Zustand nach einer Temperaturbehandlung bei 1000 °C über 20 h röntgendiffraktometrisch untersucht (Bild A30, siehe Anhang). Neben den in allen auskristallisierten Hüttensanden nachweisbaren Beugungssignalen von Melilithen unterschiedlicher Zusammensetzung und Anhydrit enthält das Diffraktogramm des Hüttensands W48 noch Peaks der mineralogischen Phase Labradorit $((\text{Na,Ca})(\text{Al,Si})_4\text{O}_8)$. Die auskristallisierten Hüttensande W50 und W51 enthalten Sulfatspurrit. Im Hüttensand W51 ist außerdem Merwinit entstanden. Hüttensand W53 zeigt Beugungssignale des Pyroxens Fassait $((\text{Mg,Ca,Fe,Ti})(\text{Al,Si})_2\text{O}_6)$. Schließlich enthalten die Diffraktogramme der auskristallisierten Hüttensande P4u, W48, W50, W51 und W56 weitere Peaks, die sich nicht eindeutig zuordnen lassen und möglicherweise auf Ti-führende Oxide hinweisen. Mit Ausnahme der noch im auskristallisierten Zustand vorhandenen Merwinitsignale sind keine erkennbaren systematischen Hinweise des Phasenbestands auf eine im Ausgangszustand

vorhandene Neigung zur Merwinitt-Bildung der Hüttensande P4u und W50 zu erkennen. Auch weitere Zusammenhänge mit Festigkeitsbeitrag der aus dem Hüttensand P4 laborgranulierten Hüttensande sind aus den Kristallisationsprodukten nicht ableitbar.

In der bereits in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Weise wurden auch die Gitterkonstanten und die Winkellagen der melilithischen (211)-Reflexe der hier laborgranulierten Hüttensande sowie die daraus errechneten Åkermanit-Anteile der Melilithe ermittelt. Tabelle 18 enthält die Resultate dieser Auswertungen. Daraus ergibt sich, nach steigendem Åkermanit-Anteil sortiert, folgende Reihung:

$$W53 < W51 < W56 < W50 < P4u < W48$$

In dieser Reihung zeigt sich ebenfalls keine vollständige Übereinstimmung mit den Beiträgen der Hüttensande zur Frühfestigkeit im Zement. Dennoch sind mit Ausnahme des TiO₂-reichen Hüttensands W56 vergleichbare Tendenzen erkennbar. Ähnlich wie bei den industriell hergestellten Hüttensanden ergibt sich jedoch eine deutlichere Korrelation in Bezug auf die chemische Zusammensetzung (Tabelle 5). Wieder sind die Åkermanit-Anteile der Melilithe im auskristallisierten Zustand umso höher, je geringer der f_1 -Wert der Hüttensande ist. Auch hier liegt also weder mit dem Phasenbestand der auskristallisierten Hüttensande an sich noch mit den Gitterkonstanten der Melilithe ein über die chemische Zusammensetzung hinausgehender Hinweis auf den Festigkeitsbeitrag im Zement vor.

Tabelle 18 Gitterkonstanten und d-Werte des (211)-Reflexes und daraus abgeleiteter Åkermanit-Anteil der Melilithe in den vollständig auskristallisierten laborgranulierten Hüttensanden

Hüttensand	a / Å	c / Å	d(211) / Å	Åkermanit-Anteil / %
P4u	7,7620	5,0280	2,8589	58,7
W48	7,7916	5,0208	2,8608	64,9
W50	7,7609	5,0289	2,8584	57,0
W51	7,7637	5,0303	2,8562	49,6
W53	7,7550	5,0426	2,8531	39,2
W56	7,7680	5,0299	2,8570	52,4

4.3 Laborgranulierte Hüttensande mit unterschiedlichem Glasgehalt

4.3.1 Zementeigenschaften

Der Druckfestigkeitsbeitrag von Hüttensanden mit unterschiedlichem Glasgehalt bei gleicher chemischer Zusammensetzung wurde an Mörteln aus Zementen mit Klinker B und 20 bzw. 75 M.-% laborgranuliertem Hüttensand B99 untersucht. Die Werte der Kleinprismen-Prüfungen mit 20 M.-% Hüttensand B99 sind in Tabelle 19 angegeben und in Bild 13 veranschaulicht. Tabelle 20 enthält die Druckfestigkeiten der Mörtel-Kleinprismen mit 75 M.-% Hüttensand. Die Ergebnisse sind ebenfalls zusätzlich graphisch dargestellt (Bild 14).

Tabelle 19 Mörteldruckfestigkeiten von Kleinprismen aus Zementen mit Klinker B und 20 M.-% umgeschmolzenem Hüttensand B99 (Zahlenwerte in MPa)

Alter		Hüttensand			
		B99-100	B99-90	B99-80	B99-70
2 d	Mittelwert	30,0	26,2	30,1	28,6
	Standardabweichung	1,3	0,6	0,6	1,5
7 d	Mittelwert	41,6	42,5	42,6	40,2
	Standardabweichung	2,1	1,1	1,9	1,1
28 d	Mittelwert	56,6	59,4	65,4	61,0
	Standardabweichung	1,8	1,9	2,3	1,7
90 d	Mittelwert	72,1	65,3	70,7	67,9
	Standardabweichung	2,3	2,3	1,2	2,2

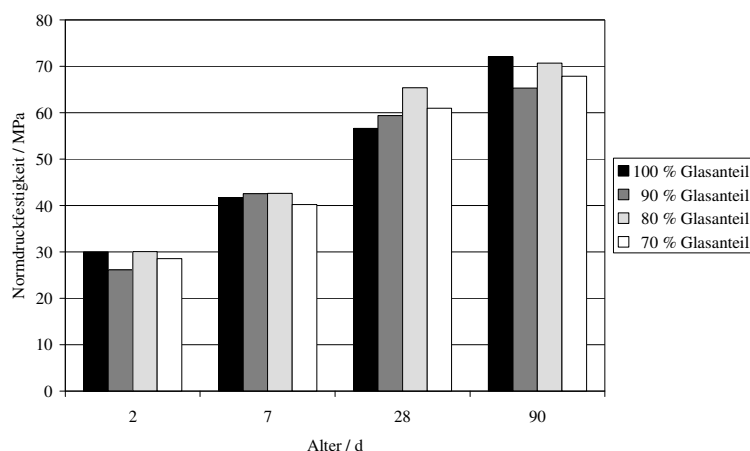


Bild 13: Mörteldruckfestigkeit von Kleinprismen aus Zementen mit Klinker B und 20 M.-% laborgranuliertem Hüttensand B99

Nach 2 d liegen die Werte der Mörtel mit 20 M.-% Hüttensand zwischen 26,2 und 30,1 MPa. Sie können im Rahmen der in Tabelle 19 mit angegebenen Prüfstreuung als gleich angesehen werden. Nach 7 und 28 d befinden sich die Druckfestigkeiten ebenfalls in etwa auf jeweils gleichem Niveau, unabhängig vom Glasgehalt des Hüttensands. Erst nach 90 d liegt die Druckfestigkeit des Mörtels mit Hüttensand B99-100 geringfügig höher als die Festigkeiten der Mörtel mit 90, 80 und 70 % Glasanteil im Hüttensand und beträgt 72,1 MPa gegenüber 65,3 bis 70,7 MPa. Eine ähnliche Abhängigkeit vom Glasgehalt zeichnet sich auch für die Mörtel mit 75 M.-% Hüttensand ab. Hier liegen die Druckfestigkeiten nach 2 d mit Werten von 14,2 bis 15,5 MPa auf einem Niveau und bleiben auch bis zum Prüftermin von 28 d untereinander vergleichbar. Nach 90 d sind die Druckfestigkeiten der Mörtel mit 90, 80 und 70 % Glasanteil im Hüttensand bei Werten von 53,7 bis 56,6 MPa etwas geringer als die Festigkeit des Mörtels mit Hüttensand B99-100, der 57,2 MPa erreicht. Ein erheblicher Festigkeitseinbruch ist in der hier untersuchten Serie demnach auch bei Glasgehalten nahe der Normgrenze von 2/3 nicht zu verzeichnen.

Tabelle 20 Mörteldruckfestigkeiten von Kleinprismen aus Zementen mit Klinker B und 75 M.-% umgeschmolzenem Hüttensand B99 (Zahlenwerte in MPa)

Alter		Hüttensand			
		B99-100	B99-90	B99-80	B99-70
2 d	Mittelwert	14,6	15,5	14,6	14,2
	Standardabweichung	0,3	0,5	0,4	0,2
7 d	Mittelwert	34,4	38,5	49,8	53,8
	Standardabweichung	1,0	0,7	1,1	0,6
28 d	Mittelwert	49,0	49,8	50,7	56,6
	Standardabweichung	2,9	0,5	2,0	1,8
90 d	Mittelwert	57,2	53,7	56,6	54,4
	Standardabweichung	1,2	2,9	1,8	1,8

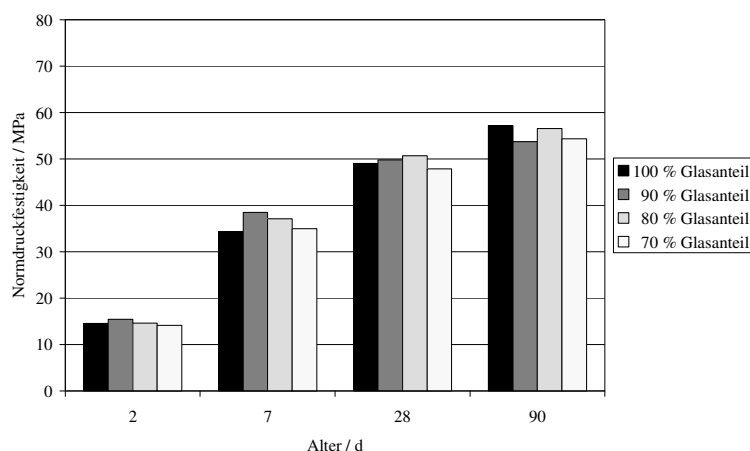


Bild 14: Mörteldruckfestigkeit von Kleinprismen aus Zementen mit Klinker B und 75 % laborgranuliertem Hüttensand B99

4.3.2 Mineralogische Eigenschaften der Hüttensande

Röntgendiffraktometrisch zeigen alle aus dem Hüttensand B99 umgeschmolzenen Proben die Beugungssignale von Merwinit (Bild A31, siehe Anhang). Die Peakintensitäten steigen erwartungsgemäß mit wachsendem kristallinen Anteil. Weitere kristalline Bestandteile konnten röntgendiffraktometrisch in keiner dieser Proben nachgewiesen werden. Ein festigkeitsmindernder Effekt durch abnehmende Glasgehalte im Hüttensand tritt nach dieser Untersuchungsserie also nicht auf, solange die kristallinen Anteile ausschließlich aus Merwinit bestehen.

In den Bildern A32 bis A35 (siehe Anhang) sind licht- und rasterelektronische Aufnahmen der aus dem Hüttensand B99 umgeschmolzenen Proben zu sehen. Sie besitzen ähnliche optische Eigenschaften wie die industriell hergestellte Ausgangsprobe mit braunen Glaslumineszenzen und Partikeln, die die für Merwinit charakteristischen violetten Lumineszenzfarben zeigen. Dabei erscheinen die Lumineszenzintensitäten der glasigen Partikel deutlich gleichmäßiger als im industriell hergestellten Hüttensand. Die in den selben Bildern gezeigten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, insbesondere mit abnehmendem Glasgehalt, ein vom Gefüge des ursprünglichen Hüttensands geringfügig abweichendes Erscheinungsbild. Die kristallinen Strukturen sind weniger stark verästelt und neigen zu einer eher kompakten, flächigen Ausbildung. Möglicherweise hängt diese strukturelle Ausprägung mit den Abkühlraten zusammen, die unter den jeweiligen Bedingungen bei der Laborgranulation

geherrscht haben. Mit Hilfe der EDX-Analyse konnten die bereits in Kapitel 4.2.2 beschriebenen lokalen Anreicherungen von Al im Restglas in unmittelbarer Nähe zu den merwinitischen Kristallen beobachtet werden. Im Vergleich der Merwinit-Lumineszenzen untereinander ist auffällig, dass die Lumineszenzfarbe sich mit abnehmendem Glasanteil von violett zu bläulichen Farbtönen hin verschiebt (Bild A35). Gleichzeitig zeigen die EDX-Spektren der merwinitischen Kristalle, die ebenfalls in den Bildern A32 bis A35 dargestellt sind, dass die kristallinen Bereiche in den Hüttensanden B99-80 und B99-70 etwas mehr Al enthalten als in den Hüttensanden mit höheren Glasgehalten. Diese Beobachtung konnte anhand einer Vielzahl von Einzelanalysen an den vorliegenden Proben bestätigt werden. Offenbar liegt infolge der fortschreitenden Kristallisation ein geringfügiger Einbau von Al als Fremdbestandteil in die Merwinite vor, der als extrinsischer Faktor deren Lumineszenzfarbe beeinflusst.

Insgesamt bestätigen diese Ergebnisse die bereits aus den Untersuchungen in den Kapiteln 4.1.2 und 4.2.2 abgeleiteten günstigen Einflüsse des Merwinit auf die Hüttensandqualität, die sich morphologisch durch erhöhte Oberflächenrauigkeiten der Hüttensandpartikel infolge der hohen Dichte von Merwinit sowie chemisch durch die Al-Anreicherung im verbleibenden Glas begründen lässt. Der festigkeitsmindernde Einfluss sinkender Glasgehalte wird in den laborgranulierten Proben des Hüttensandes B99 durch die zunehmende Merwinitbildung kompensiert.

4.3.3 Thermisches Verhalten der Hüttensande

Die differenzthermoanalytischen Kurven der aus dem Hüttensand B99 laborgranulierten Proben sind in Bild A36 (siehe Anhang) dargestellt. Sie zeigen alle qualitativ den selben Verlauf mit einem endothermen Glasumwandlungs-Signal oberhalb von 700 °C und einer Serie verhältnismäßig gut voneinander differenzierter Kristallisations-Peaks. Das erste dieser exothermen Signale, das auf eine Bildung von Merwinit hindeutet, ist umso stärker ausgeprägt, je höher der Glasanteil ist.

Die Diagramme der Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie (Bild A37, siehe Anhang) belegen anhand der Schwärzung im Winkelbereich von 33,1° (2 Theta) die Bildung von Merwinit sowie die anschließende Entstehung von Melilith, erkennbar an den schwarz getönten Bereichen bei 28,8 31,0, 36,2 und 37,1° (2 Theta). Außerdem sind weitere Reflexlagen bei 33,8 und 34,8° (2 Theta) identifizierbar, die auf die Entstehung von Monticellit hinweisen. Alle drei genannten kristallinen Phasen sind auch nach Abschluss der Kristallisationsreaktionen vorhanden. Im Gegensatz zur Ausgangsprobe wird der Merwinit also nicht vollständig zugunsten der einsetzenden Melilith-Bildung abgebaut.

Die Stabilisierung von Merwinit und Monticellit neben Melilith ist auch an den Röntgenpulverdiffraktogrammen nach Behandlung bei 1000 °C erkennbar (Bild A38, siehe Anhang). Da die Diffraktogramme der laborgranulierten Hüttensande dieser Serie alle das gleiche Ergebnis liefern, ist in dem genannten Bild nur die Messung des Hüttensands B99-100 gezeigt. Als zusätzliche Phase tritt außer den genannten Silicaten wiederum Anhydrit auf.

Sowohl die thermoanalytischen Resultate als auch die röntgendiffraktometrischen Ergebnisse während bzw. nach thermischer Behandlung bestätigen also die Neigung der aus dem Hüttensand B99 laborgranulierten Proben zur Merwinitbildung, dessen Entstehung als festigkeitsbegünstigend angesehen werden kann. Die im Gegensatz zum industriell hergestellten Hüttensand B99 vorhandene Stabilität eines Teils der Merwinite bis zum Abschluss der Kristallisa-

tionen belegt, dass die Kristallisationsfolge nicht nur von der chemischen Zusammensetzung, sondern auch von den Granulationsbedingungen der Hochofenschlacke beeinflusst wird.

4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Aus den Untersuchungen zur Konstitution und zum Festigkeitsbeitrag von Hüttensand geht zunächst hervor, dass bereits die Herkunft industriell hergestellter Hüttensande in Zusammenhang mit ihrem Festigkeitsbeitrag steht. Ausschlaggebend hierfür ist in erster Linie die chemische Zusammensetzung, die bei Hüttensanden unterschiedlicher Herkunft erhebliche Unterschiede aufweisen kann. Der günstige Einfluss erhöhter Al_2O_3 -Gehalte, der festigkeitsmindernde Effekt erhöhter TiO_2 -Gehalte sowie die Abhängigkeit des Festigkeitsbeitrags vom C/S-Verhältnis konnten an laborgranulierten Hüttensandproben mit gezielt veränderter chemischer Zusammensetzung bestätigt werden. Dennoch ist die chemische Zusammensetzung als alleiniges Kriterium zur Abschätzung des Festigkeitsbeitrags nicht geeignet. Als zusätzlicher Bewertungsmaßstab ist die Neigung zur Merwinithbildung bei einer beginnenden Kristallisation des Hüttensandglases geeignet. Sowohl an industriell hergestellten als auch an laborgranulierten Hüttensandproben konnte gezeigt werden, dass mit wenigen Ausnahmen eine Zunahme des Merwinitanteils bereits im Ausgangszustand bzw. infolge thermischer Behandlung auf einen erhöhten Festigkeitsbeitrag hindeutet. Demgegenüber ist der Festigkeitsbeitrag derjenigen Hüttensande, in denen mittels Differenzthermoanalyse oder Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie keine Bildung von Merwinith nachgewiesen werden konnte, vergleichsweise gering. Obwohl auch dieses Beurteilungskriterium nicht universell anwendbar ist, lässt es sich ergänzend heranziehen, um als zusätzlicher Hinweis auf die Hüttensandqualität genutzt zu werden.

Die Untersuchungsergebnisse bestätigen, dass der günstige Einfluss merwinitischer Bestandteile im Hüttensand auf den Dichteunterschied zwischen dem Hüttensandglas und dem Merwinith zurückzuführen ist, der zu erhöhten Keimbildungsraten bei der Hydratation infolge von Oberflächenrauigkeiten führen kann, und dass außerdem die mit der Bildung des Ca-Mg-Silicats Merwinith verbundene Al-Anreicherung im Restglas mit einer Steigerung des Festigkeitsbeitrags infolge einer Erhöhung der Reaktivität verbunden ist. Einen maßgeblichen Faktor übt dabei das Mg aus, das im Hüttensandglas offenbar einen großen Beitrag dessen freier Energie liefert und demzufolge bestrebt ist, energetisch günstigere Bindungsformen auszubilden. Es prägt daher wesentlich den Reaktionsverlauf der weiteren Hüttensandbestandteile bei der Hydratation und auch die Zusammensetzung und Beschaffenheit der Kristallisationsprodukte bei der thermischen Entglasung.

Der Nachweis merwinitischer Bestandteile im Hüttensand kann unter anderem mit mikroskopischen Methoden vollzogen werden. Besonders deutlich treten Merwinithkristalle im Hüttensandglas durch ihre violette Kathodolumineszenz hervor. Ein ähnliches Lumineszenzspektrum wie Merwinith zeigt das ebenfalls Mg-haltige Calciumsilicat Bredigit. Die Lage des Intensitätsmaximums dieser beiden orthosilicatischen Verbindungen stimmt in etwa mit dem Maximum einer der beiden verhältnismäßig breiten Lumineszenzbanden im Hüttensandglas überein. Vermutlich handelt es sich bei diesem Signal um einen intrinsischen Effekt der unvernetzten SiO_4 -Tetraeder in den jeweiligen Strukturen.

Aus dem Phasenbestand der vollständig auskristallisierten Hüttensande lässt sich kein Zusammenhang mit dem Festigkeitsbeitrag im Ausgangszustand ableiten. Neben Melilith und Anhydrit, der bei der thermischen Behandlung durch Oxidation der in allen Hüttensanden

vorhandenen Sulfide entsteht, kann eine Vielzahl zusätzlicher kristalliner Phasen entstehen. Ihre Paragenesen hängen nicht nur von der chemischen Zusammensetzung der Hüttensande und den primär gebildeten Kristallisationsprodukten ab, sondern auch von den Granulationsbedingungen. Die Gitterkonstanten der bei der Kristallisation aller Hochofenschlacken als Hauptprodukt gebildeten Melilithe lassen sich weniger mit dem Festigkeitsbeitrag im Zement als vielmehr mit der chemischen Zusammensetzung der Hüttensande korrelieren.

Der Glasgehalt als Merkmal zur Beschreibung der Hüttensandqualität ist im Zusammenhang mit der Art der kristallinen Bestandteile zu betrachten. Die Untersuchungen an laborgranulierten Hüttensanden mit unterschiedlichem Glasgehalt bei gleicher chemischer Zusammensetzung haben gezeigt, dass der Festigkeitsbeitrag bis hinunter zu einem Glasgehalt von 70 % erhalten werden kann, wenn die kristallinen Bestandteile ausschließlich aus Merwinit bestehen.

5 Untersuchungen zur Bestimmung des Hüttensandgehalts im Zement

In die Untersuchungen zur röntgendiffraktometrischen Bestimmung des Hüttensandgehalts wurden zunächst Laborzemente mit bekannten Hüttensandgehalten einbezogen und mit konventionellen Methoden sowie mittels Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert. In einem weiteren Schritt wurden die Untersuchungen auf industriell hergestellte hüttensandhaltige Zemente ausgedehnt.

Die Laborzemente mit Hüttensand als zusätzlichem Hauptbestandteil wurden durch Mischen von gemahlenem Klinker, Hüttensand sowie Anhydrit als Sulfatträger einerseits und von Portlandzementen und Hüttensand andererseits hergestellt. Um gleichzeitig auch die Übertragbarkeit der Ergebnisse bzw. Kalibrierungen auf Zemente unterschiedlicher Herkunft zu untersuchen, wurden mehrere Probenserien unter Verwendung des Klinkers B99 bzw. industriell hergestellter Portlandzemente mit den Bezeichnungen C2079 und C3253 sowie der Hüttensande A99, B99 und C99 erstellt. Die chemischen Zusammensetzungen der Einsatzstoffe sind in den Tabellen 4 und 9 enthalten. Die Zementzusammensetzungen deckten den gesamten Bereich genormter Portlandhütten- und Hochofenzemente ab.

Im Anschluss an die Untersuchungen von Laborzementen wurden acht industriell hergestellte Portlandhütten- und Hochofenzemente aus unterschiedlichen Werken ausgewählt. Ziel dieses Schrittes war die Prüfung der Übertragbarkeit der röntgendiffraktometrischen Verfahren auf die Praxis der Produktüberwachung. An diesen Zementen wurden Untersuchungen zur Wiederholbarkeit der röntgendiffraktometrischen Verfahren zur Hüttensandbestimmung durchgeführt. Die industriell hergestellten hüttensandhaltigen Zemente sind mit den Nummern 634 bis 640 und 2766 gekennzeichnet. Ihre chemischen Zusammensetzungen und die daraus errechneten Röntgenabsorptionskoeffizienten für unterschiedliche Wellenlängen sind in Tabelle 21 angegeben.

Tabelle 21 Chemische Zusammensetzung der in den Untersuchungen zur Bestimmung des Hüttensandgehalts verwendeten industriell hergestellten Zemente (Angaben in M.-%) und daraus errechnete Absorptionskoeffizienten für unterschiedliche Wellenlängen

	634	635	636	637	638	639	640	2766
CO ₂	1,99	1,90	0,92	0,76	1,10	0,53	0,72	0,83
H ₂ O	0,65	0,60	0,59	1,19	0,60	1,27	0,77	0,68
SiO ₂	27,96	28,78	30,01	29,35	28,41	30,14	29,14	26,76
Al ₂ O ₃	8,79	9,23	9,26	9,07	9,27	9,94	9,04	7,96
TiO ₂	0,64	0,70	0,70	0,64	0,85	0,42	0,58	0,52
P ₂ O ₅	0,06	0,06	0,12	0,05	0,1	0,08	0,07	0,28
Fe ₂ O ₃	1,29	1,09	1,39	1,33	1,48	1,36	1,14	1,79
Mn ₂ O ₃	0,21	0,22	0,24	0,26	0,21	0,95	0,22	0,14
MgO	4,64	5,05	4,84	5,73	4,6	6,55	4,37	3,17
CaO	50,07	48,59	49,60	47,36	49,13	44,11	50,62	54,19
SO ₃	2,60	2,60	0,92	3,22	3,15	2,85	2,15	2,01
K ₂ O	0,59	0,54	0,79	0,43	0,5	1,20	0,54	1,21
Na ₂ O	0,26	0,26	0,25	0,23	0,27	0,31	0,30	0,26
S ²⁻	0,57	0,75	0,75	0,80	0,70	0,56	0,68	0,40
μ (CuK α) / cm ⁻¹	253,2	248,3	253,9	246,9	253,2	242,0	254,8	272,6
μ (CoK α) / cm ⁻¹	385,2	369,4	378,2	368,9	378,4	360,6	378,5	410,1
μ (FeK α) / cm ⁻¹	14,5	14,2	14,5	14,1	14,5	13,8	14,5	15,6

5.1 Bestimmung mit traditionellen Methoden

Um eine Grundlage zum Vergleich der unterschiedlichen Bestimmungsverfahren zu schaffen, wurden zunächst hüttensandhaltige Zemente mit traditionellen Methoden untersucht. Dabei bestand der erste Schritt in einem Vergleich der unterschiedlichen Verfahren hinsichtlich der Genauigkeit und der Prüfstreuung. Dazu wurden die Hüttensandgehalte einer Serie von Laborzementen mittels selektivem Lösen nach DIN V ENV 196-4, lichtmikroskopisch an Streupräparaten der Kornfraktion 32-40 μm sowie durch Mischungsberechnung anhand von chemischen Leitverbindungen bestimmt. Der Bestimmung aus den Leitverbindungen lagen die röntgenfluoreszenzanalytisch bestimmten chemischen Zusammensetzungen der jeweiligen Ausgangsstoffe und der daraus hergestellten Zemente zugrunde. Die Gleichungssysteme wurden aus den Bestandteilen CaO und SO₃ sowie entweder Al₂O₃, MgO, TiO₂ oder SiO₂ als dritter Komponente erstellt. Die Auswahl der jeweils dritten Komponente war abhängig davon, mit welcher Kombination von Leitverbindungen das Lösen des linearen Gleichungssystems in der Summe aller Bestandteile dem Erwartungswert von 100 M.-% am nächsten kam.

Um einzelne mögliche kritische Punkte zu verdeutlichen, wurden zusätzliche Untersuchungen durchgeführt. Sie erstreckten sich auf den Einfluss unterschiedlicher Glasgehalte im Hüttensand, auf das Ergebnis des selektiven Löseverfahrens sowie auf das mikroskopische Auszählen des Hüttensandgehalts von Zementen, die mit unterschiedlichen Mahlsystemen hergestellt worden waren.

5.2 Bestimmung mittels Röntgendiffraktometrie

Die Untersuchungen zur Quantifizierung anhand der Untergrund-Intensität wurden zunächst durch Auswertungen der vollständigen Röntgendiffraktogramme mittels Rietveld-Verfeinerung vollzogen. Die durch die Hüttensandanteile hervorgerufene Untergrunderhöhung wurde durch einen zusätzlichen Peak berücksichtigt. Die Anpassung dieses zusätzlichen Peaks erfolgte nach einem von Le Bail entwickelten Verfahren [161], das in dem eingesetzten

Rietveld-Programm als Funktion implementiert ist. Das Einkalibrieren der Untergrunderhöhung in Abhängigkeit vom Hüttensandgehalt erfolgte daraufhin anhand der ermittelten Fläche des Le Bail-Peaks. Die Kalibrierfunktionen von Mischungsserien aus Zementen mit bekanntem Hüttensandgehalt und unterschiedlich zusammengesetzter Klinkerkomponente wurden anhand der Regressionsparameter miteinander verglichen und beurteilt.

Im nächsten Schritt wurde die vereinfachte Bewertung des Glasbuckels, beruhend auf einer Kalibrierung der absoluten Intensität bei $d = 3,132 \text{ \AA}$ und bei $d = 2,931 \text{ \AA}$, untersucht. Diese d -Werte entsprechen den Winkellagen $28,50$ und $30,50^\circ$ (2θ) bei Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $33,21$ und $35,56^\circ$ (2θ) bei Verwendung von $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung und $10,27$ und $10,98^\circ$ (2θ) bei Verwendung von $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung. Auf den Abzug einer Basisintensität an den betreffenden Winkellagen wurde bei den jeweiligen Versuchsreihen verzichtet, da zu erwarten ist, dass bei vergleichbarer chemischer Zusammensetzung eine lineare Korrelation auch zwischen der unkorrigierten Bruttointensität und dem Hüttensandgehalt besteht. Um die Auswirkungen unterschiedlicher Messanordnungen auf die Kalibrierung zu untersuchen, wurden die standardlosen röntgendiffraktometrischen Messungen außerdem mit folgenden verschiedenen Konfigurationen durchgeführt:

- Sekundärer Ni-Filter und werksseitige Einstellung der Energiediskriminierung am Detektor (Standardeinstellung)
- Primärer Ge(111)-Monochromator und werksseitige Einstellung der Energiediskriminierung am Detektor
- Sekundärer Ni-Filter und nachjustierte Energiediskriminierung am Detektor

Die Nachjustierung der Energiediskriminierung am Detektor wurde derart vollzogen, dass das Energiefenster so weit verkleinert wurde, bis die beobachtete $\text{CuK}\alpha$ -Linie nicht mehr von der unmittelbar daneben liegenden $\text{FeK}\alpha$ -Linie beeinflusst wurde. Diese Einstellung entspricht nicht vollständig der Wirkung eines Sekundärmonochromators, kommt ihr aber so nahe, dass eine Einschätzung des Nutzens entsprechender Geometrien bei der Hüttensandbestimmung gewährleistet wird.

Die Messungen mit $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung erfolgten an einem Diffraktometer ohne Monochromator, dessen Goniometer mit einem sekundärseitig angebrachten Fe-Filter und einem Szintillationsdetektor ausgestattet ist. Die Versuche mit $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung wurden schließlich mit einem sekundären Pd-Filter und ebenfalls mit einem Szintillationszähler durchgeführt.

Die Zementbestandteile wurden schließlich durch Zugabe eines inneren Standards und anschließende röntgendiffraktometrische Untersuchung quantifiziert. Als Spike-Substanzen wurden Korund (Al_2O_3), Rutil (TiO_2), Zirkon (ZrSiO_4), elementares Aluminium und Silicium eingesetzt und die Resultate vergleichend ausgewertet. Die Röntgenabsorptionseigenschaften der als Spike-Materialien ausgewählten Substanzen für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung sind in Tabelle 22 angegeben. Die zugegebene Menge des inneren Standards betrug jeweils 10 M.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Rietveld-Methode.

Tabelle 22 Massenschwächungskoeffizienten μ^* sowie daraus anhand der Dichten ρ abgeleitete Absorptionskoeffizienten μ der verwendeten Spike-Substanzen für CuK α -Strahlung

Phase	Chemische Formel	$\mu^* / \text{cm}^2/\text{g}$	$\rho / \text{g}/\text{cm}^3$	μ / cm^{-1}
Korund	Al_2O_3	31,7	3,987	126,2
Rutil	TiO_2	124,5	4,250	529,1
Zirkon	ZrSiO_4	82,9	4,668	387,2
Aluminium	Al	49,6	2,698	133,8
Silicium	Si	63,7	2,329	148,4

6 Bestimmung des Hüttensandgehalts – Ergebnisse

6.1 Hüttensandbestimmung mit traditionellen Verfahren

Die mit dem selektiven Löseverfahren, mit der Lichtmikroskopie und mit der Mischungsrechnung anhand der chemischen Zusammensetzungen ermittelten Hüttensandgehalte der Laborzemente sind im Vergleich mit den tatsächlich eingewogenen Gehalten in Tabelle 23 zusammengestellt. Für das selektive Lösen zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Resultate mit den eingewogenen Hüttensandgehalten. Der mittlere Fehler, der als Mittelwert der Fehler aller Einzelwerte berechnet wurde, liegt bei 0,30 M.-%. Geringfügig schlechter ist die Korrelation zwischen dem Verfahren der Mischungsrechnung aus den Leitverbindungen und den tatsächlichen Hüttensandgehalten, deren mittlerer Fehler 1,17 M.-% beträgt. Die schlechteste Übereinstimmung in der Untersuchungsreihe liegt beim mikroskopischen Verfahren vor. Der mittlere Fehler liegt hier bei 3,67 M.-% mit einzelnen Abweichungen von bis zu 5,9 M.-%.

Tabelle 23 Vergleich der Hüttensandbestimmung mittels selektivem Lösen, mikroskopischer Zählung und Gemischberechnung aus chemischer Analyse mit den eingewogenen Gehalten (Angaben in M.-%)

Einwaage	Selektives Lösen	Mikroskopisches Auszählen	Gemischberechnung aus chemischer Zusammensetzung
10,0	10,2	13,9	11,3
15,0	15,2	18,8	16,7
20,0	20,1	24,5	21,0
25,0	25,3	27,7	26,0
35,0	35,6	39,4	35,7
65,0	65,4	70,9	63,7
80,0	80,5	80,5	78,8
Mittlerer Fehler	0,30	3,67	1,17

Das selektive Lösen kann vor allem dann zu Fehlbestimmungen führen, wenn im Hüttensand größere Mengen kristalliner Bestandteile enthalten sind, deren Lösungsverhalten sich vom Hüttensandglas unterscheidet. Beispielhaft wurden die Hüttensandgehalte der Zemente aus der in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Untersuchungsserie mit jeweils 20 M.-% Hüttensand B99 bzw. den daraus laborgranulierten Hüttensanden mit dem selektiven Löseverfahren bestimmt. Während das Ergebnis für den Zement mit dem Hüttensand B99-100 (96 % Glasgehalt) bei 20,4 M.-% lag, ergab sich für den Zement mit Hüttensand B99-70 (73 % Glasgehalt) ein Wert von 17,6 M.-%. Dieser Minderbefund beruht darauf, dass sich mit abnehmendem Glasgehalt im Hüttensand der EDTA-lösliche Anteil der Zemente und damit der ermittelte Hüttensandgehalt verringert.

In Tabelle 24 ist der Einfluss des Mahlsystems bei der Zementherstellung auf das Zählergebnis der mikroskopischen Hüttensandbestimmung dargestellt. Zum Vergleich sind hier die Resultate eines CEM III/A 42,5 N, der durch gemeinsames Mahlen der Einsatzstoffe hergestellt worden ist, und die Ergebnisse eines Zements mit der selben Normbezeichnung, der durch getrenntes Mahlen der Hauptbestandteile und deren anschließendes Mischen produziert wurde, gegenübergestellt. Der durch gemeinsames Mahlen hergestellte Zement ergibt ein dichtekorrigiertes Zählergebnis von 43,6 M.-% in der Fraktion 32-40 µm. Daraus errechnet sich anhand der chemischen Korrekturen der Hüttensandgehalt im Zement zu 41,2 M.-%. Das einfache Zählergebnis in der Fraktion 32-40 µm des zweiten, durch getrenntes Mahlen hergestellten Zements liegt nach der Dichtekorrektur bei 24,0 M.-%. Hier führen die chemischen Korrekturen zu einem Hüttensandgehalt von 51,8 M.-% im Zement. Der Klinker ist also in der ausgezählten Fraktion so stark gegenüber der Gesamtprobe angereichert, dass die chemische Korrektur zu einer Extrapolation um mehr als das Doppelte des ursprünglichen Zählergebnisses mit einer entsprechenden Verringerung der Genauigkeit führt.

Tabelle 24 Ergebnisse aus der Bestimmung des Hüttensandgehalts von Zementen, die durch gemeinsames bzw. getrenntes Mahlen der Ausgangsstoffe hergestellt wurden (Zählergebnisse absolut, sonstige Werte in M.-%)

	CEM III/A 42,5 N gemeinsames Mahlen	CEM III/A 42,5 N getrenntes Mahlen
Anzahl Hüttensandkörner	448	265
Anzahl Klinkerkörner	528	764
Hüttensandgehalt in der Fraktion 32-40 µm, dichtekorrigiert	43,6	24,0
CaO im Zement	52,89	54,16
SO ₃ im Zement	2,86	3,08
CO ₂ im Zement	0,58	0,49
CaO in der Fraktion	52,78	60,80
SO ₃ in der Fraktion	1,25	1,60
CO ₂ in der Fraktion	0,18	0,27
Hüttensandgehalt im Zement, chemisch korrigiert	41,2	51,8

6.2 Röntgendiffraktometrie mittels integraler Untergrund-Bewertung

Zur Quantifizierung anhand der integralen Intensität des Glasbuckels wurden zunächst Kalibrierungen anhand von Labormischungen der Portlandzemente C2079 und C3253 mit dem Hüttensand B99 erstellt. Der Le Bail-Peak, der zur Beschreibung des Glasbuckels in die Rietveld-Verfeinerungen aufgenommen wurde, nimmt während der Anpassung eine breite und asymmetrische Form an. Es stellte sich heraus, dass sowohl die Anpassung der Buckelform, ihrer Breite und ihrer Asymmetrie als auch die Beschreibung der Lage, Neigung und Krümmung der darunter liegenden Basislinie eine große Zahl von Freiheitsgraden beinhaltet. Um eine störende gegenseitige Beeinflussung der entsprechenden Parameter zu unterbinden, wurde die Lage des Glasbuckels, seine Halbwertsbreite und die Parameter zur Beschreibung seiner Profilform festgesetzt und bei der rechnerischen Anpassung nicht weiter verändert.

In Bild 15 sind die berechneten Flächeninhalte der „Glasbuckel-Peaks“ gegen die eingewogenen Hüttensandanteile aufgetragen. Die Kalibrierung der Messreihe zeigt eine lineare Abhängigkeit, die sich über einen weiten Zusammensetzungsbereich erstreckt. Die erreichten Korrelationen als R²-Wert betragen in diesem Beispiel bis zu 0,9982. Bei Hüttensandgehalten < 20 M.-% und > 80 M.-% ist eine hinreichende Linearität der Kalibrierungen nicht mehr gegeben. Die Korrelationsgeraden lassen sich günstigenfalls noch über den hier ausgewählten

Kalibrierbereich extrapolieren. Außerdem zeigt sich ein Versatz der Kalibriergeraden für die beiden unterschiedlichen Zemente. Er ist auf die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Portlandzement-Komponenten zurückzuführen. Aus den in Tabelle 8 angegebenen chemischen Zusammensetzungen ergeben sich mit $\mu = 306,1 \text{ cm}^{-1}$ für den Zement C2079 und $\mu = 331,6 \text{ cm}^{-1}$ für den Zement C3253 beträchtliche Unterschiede im Absorptionsvermögen als Ursache für die Verschiebung der Kalibriergeraden.

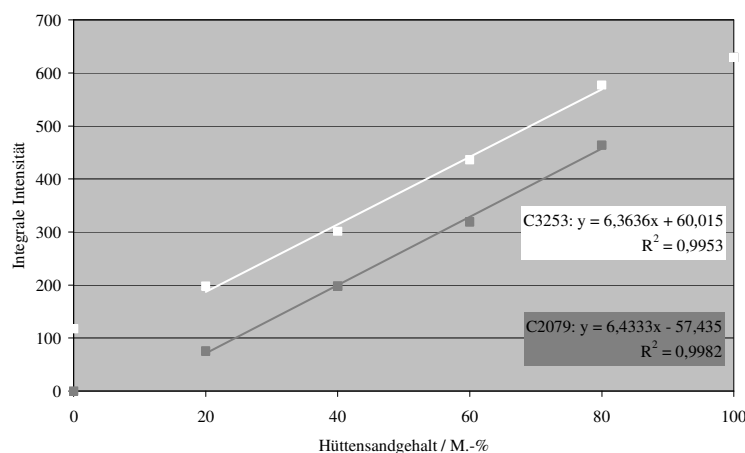


Bild 15: Kalibrierung der Fläche unter dem Glasbuckel für CuK α -Strahlung der Diffraktogramme von Mischungen der Portlandzemente C2079 und C3253 mit Hüttensand B99

In Tabelle 25 sind die mit Hilfe der Untergrundausswertung und der zugehörigen Kalibrierung errechneten Hüttensandanteile den eingewogenen Gehalten in Labormischungen der genannten Ausgangsstoffe gegenüber gestellt. Der in dieser Serie bestimmte mittlere Fehler der Einzelwerte beträgt 1,20 M.-%.

Tabelle 25 Vergleich der röntgendiffraktometrischen Hüttensandbestimmung mittels Auswertung der integralen Glasbuckel-Intensität und mittels Kalibrierung der Bruttointensität bei 28,5 bzw. 30,5° (2 Theta) mit den eingewogenen Gehalten (Angaben in M.-%)

Einwaage	Kalibrierung der integralen Glasbuckel-Intensität	Kalibrierung der absoluten Intensität bei 28,5° (2 Theta)	Kalibrierung der absoluten Intensität bei 30,5° (2 Theta)
10,0	11,7	11,6	10,2
15,0	14,6	14,9	15,9
25,0	23,7	23,7	25,1
35,0	33,7	34,4	33,1
65,0	64,5	62,8	64,5
80,0	81,9	81,9	80,8
Mittlerer Fehler	1,20	1,28	0,73

6.3 Röntgendiffraktometrie mittels absoluter Untergrund-Bewertung

Die Labormischungen aus den Portlandzementen C2079 und C3253 mit Hüttensand B99 wurden auch zur Erstellung von Kalibrierungen der Bruttozählrate bei 28,5° (2 Theta) verwendet. Die Resultate der Kalibrierungen sind in Bild 16 dargestellt. Die Linearität der errechneten Korrelationsgeraden ist auch bei der Bewertung des absoluten Untergrunds für sehr niedrige und sehr hohe Hüttensandgehalte nicht in allen Fällen gegeben und wird daher auf den Bereich von 20 bis 80 M.-% begrenzt. Die R²-Werte der Korrelationsgeraden liegen in

diesem Fall bei 0,9872 bzw. 0,9994. Erneut zeigt sich, dass eine Übereinstimmung der Kalibrierungen bei Zementen aus unterschiedlich zusammengesetzten Klinkern nicht gegeben ist. Bei der Anwendung der jeweils gültigen Kalibrierung auf weitere Labormischungen aus den selben Zementbestandteilen ergeben sich die in Tabelle 25 angegebenen Vergleiche zwischen den eingewogenen und berechneten Hüttensandgehalten. Der mittlere Fehler beträgt in der vorliegenden Untersuchungsreihe 1,28 bzw. 0,73 M.-% für die Auswertung der Bruttointensität bei 28,5 bzw. 30,5° (2 Theta).

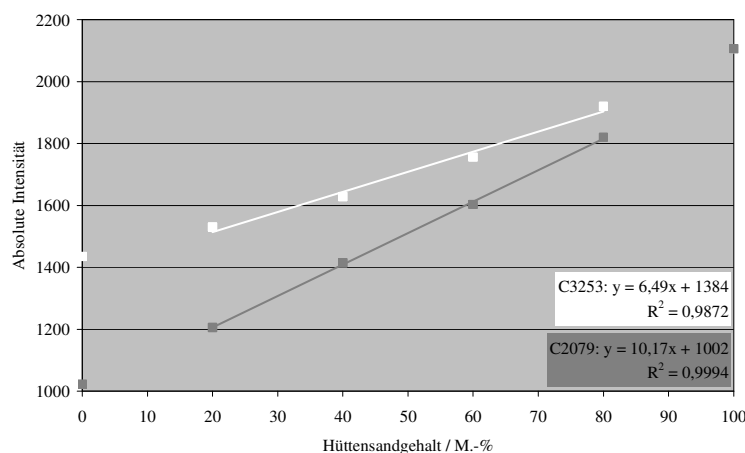


Bild 16: Kalibrierung der absoluten Untergrundintensität bei 28,5° (2 Theta) für CuKα-Strahlung von Mischungen der Portlandzemente C2079 und C3253 mit Hüttensand B99 bei Verwendung eines sekundären Ni-Filters

Der Vergleich von Kalibrierungen mit gleichem Klinker und unterschiedlichen Hüttensanden ergibt ein einheitlicheres Ergebnis. Wie Bild 17 zeigt, liegen die Bruttointensitäten von Mischungen aus dem Portlandzement C2079 mit den Hüttensanden A99, B99 und C99 in etwa auf dem selben Niveau. Aus den in Tabelle 4 angegebenen chemischen Zusammensetzungen ergeben sich geringe Unterschiede im Röntgenabsorptionskoeffizienten der Hüttensande A99 ($\mu = 223,2 \text{ cm}^{-1}$), B99 ($\mu = 225,3 \text{ cm}^{-1}$) und C99 ($\mu = 218,7 \text{ cm}^{-1}$). Diese vergleichsweise geringen Unterschiede haben offenbar keine erheblich über das Maß der zu erwartenden Prüfstreuung hinausgehende Auswirkung auf die Analysengenauigkeit.

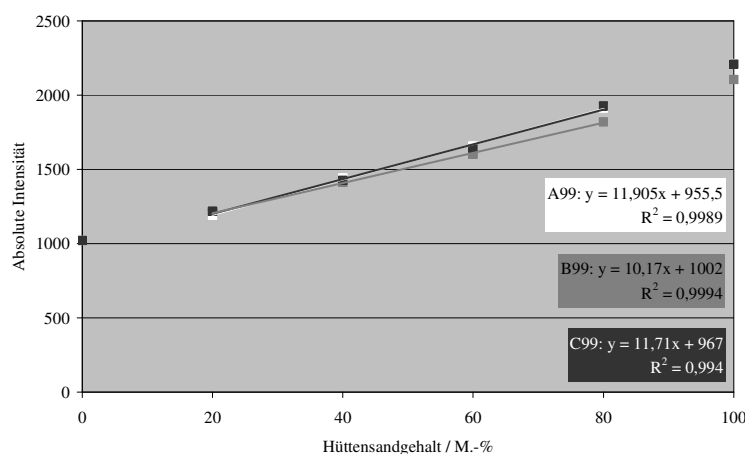


Bild 17: Kalibrierung der absoluten Untergrundintensität bei 28,5° (2 Theta) für CuKα-Strahlung von Mischungen aus Portlandzement C2079 mit unterschiedlichen Hüttensanden bei Verwendung eines sekundären Ni-Filters

Um zu ermitteln, ob sich die Übertragbarkeit einer Kalibrierung auf Zemente mit unterschiedlich zusammengesetzten Klinkern verbessern lässt, wurden die Mischungsserien aus den Portlandzementen C2079 und C3253 mit Hüttensand B99 zusätzlich in einer Anordnung mit Primärmonochromator gemessen. Die Resultate sind in Bild 18 graphisch dargestellt. Während sich für Hüttensandgehalte von 20 bis 80 M.-% wiederum R^2 -Werte der Korrelationsgeraden von bis zu 0,9983 erreichen ließen, zeigten sich dennoch ähnliche Unterschiede in der Lage der Geraden zueinander. Sie beruht auf der unterschiedlich starken Wechselwirkung der verschiedenen zusammengesetzten Klinker mit dem Röntgenstrahl, die demnach auch bei streng monochromatischer Primärstrahlung noch ausgeprägt vorhanden ist.

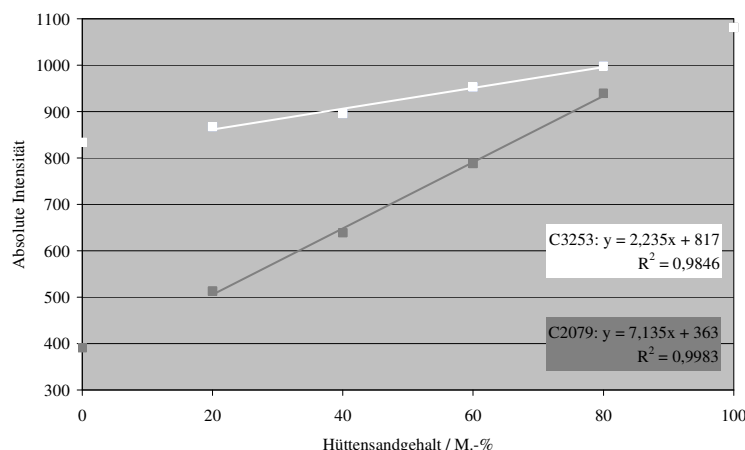


Bild 18: Kalibrierung der absoluten Untergrundintensität bei $28,5^\circ$ (2θ) für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung von Mischungen der Portlandzemente C2079 und C3253 mit Hüttensand B99 bei Verwendung eines Primärmonochromators

Folglich besteht ein weiterer Ansatz zur Vereinheitlichung der Kalibrierung darin, einen streng monochromatischen Röntgenstrahl erst nach dessen Wechselwirkung mit der Probe zu erzeugen. Mit dem vorhandenen Diffraktometer ließ sich dieser Effekt annähernd dadurch erzielen, dass die Energiediskriminierung des Detektors weitgehend eingeengt wurde. Die resultierenden Kalibrierungen der Mischungen aus den Zementen C2079 und C3253 mit Hüttensand B99 sind in Bild 19 zu sehen. Die Korrelationsgeraden, deren R^2 -Werte erneut Werte $>0,998$ annehmen, liegen deutlich näher beieinander als bei den übrigen Messungen dieser Probenserie, sind aber immer noch nicht deckungsgleich.

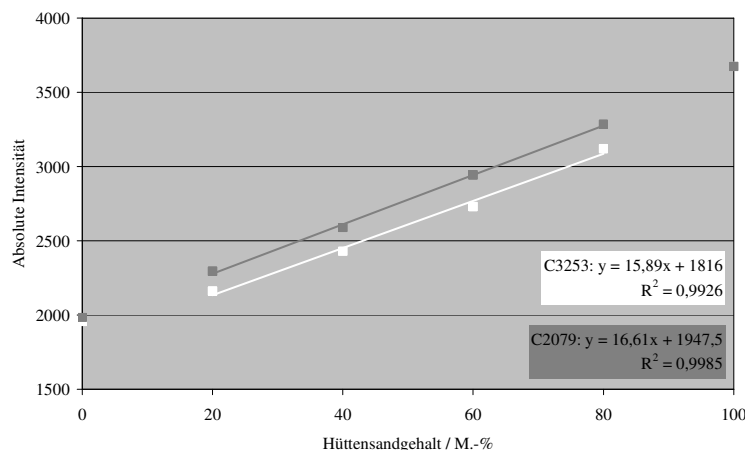


Bild 19: Kalibrierung der absoluten Untergrundintensität bei $28,5^\circ$ (2θ) für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung von Mischungen der Portlandzemente C2079 und C3253 mit Hüttensand B99 bei minimaler Energiediskriminierung des Detektors

Schließlich wurden acht industrielle hüttensandhaltige Zemente aus unterschiedlichen Zementwerken mit unterschiedlichen Röntgen-Wellenlängen diffraktometrisch untersucht und die erzielten Ergebnisse mit den Resultaten des selektiven Löseverfahrens verglichen. Für jede Röntgenstrahlung wurde eine einheitliche Kalibrierung erstellt und auf alle Messungen mit der jeweiligen Strahlung, unabhängig von der Herkunft der untersuchten Zemente, angewendet. Tabelle 26 enthält die Ergebnisse dieses Vergleichs. Ausgehend von der Annahme, dass die Werte des selektiven Lösens den tatsächlichen Hüttensandgehalten entsprechen, so zeigen die Ergebnisse mit CuK α -Strahlung Abweichungen zwischen 3,3 und 19,0 M.-%. Bei Verwendung von CoK α -Strahlung liegen die Abweichungen zwischen 0,9 und 17,8 M.-%. Auch bei den Messungen mit der deutlich kurzwelligeren AgK α -Strahlung ergeben sich nur im Einzelfall zufrieden stellende Übereinstimmungen mit den Werten des Löseverfahrens, während die maximalen Abweichungen bei 13,2 M.-% liegen.

Tabelle 26 Vergleich der röntgendiffraktometrischen Hüttensandbestimmung industrieller Zemente mit den Ergebnissen des selektiven Löseverfahrens (Angaben in M.-%)

Probe	Selektives Lösen	Bewertung der absoluten Untergrund-Intensität			Rietveld-Verfeinerung mit innerem Standard
		CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)	CoK α ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$)	AgK α ($\lambda = 0,5608 \text{ \AA}$)	
634	62,6	65,9	47,0	52,3	57,7
635	64,3	73,0	55,0	63,8	67,7
636	64,0	83,0	63,1	67,5	67,5
637	62,2	80,0	68,2	75,4	68,0
638	62,2	77,0	57,9	53,4	65,1
639	63,1	81,3	80,9	71,1	65,0
640	61,9	73,0	58,1	65,2	62,7
2766	38,6	44,3	34,8	35,9	39,9

Es lässt sich also festhalten, dass eine Auswertung des Untergrunds nur dann zu zuverlässigen Ergebnissen führt, wenn die Ausgangsstoffe der Kalibrierproben mit den Bestandteilen der untersuchten Zemente übereinstimmen. Durch einen Wechsel der Strahlungsart lässt sich diese Situation nicht wesentlich verbessern. Für die Bestimmung des Hüttensandgehalts im Rahmen der Fremdüberwachung scheiden die vorgestellten auf der standardlosen Bewertung der Untergrundintensität beruhenden Methoden daher aus. Sie sind jedoch zur werkseigenen Produktionskontrolle geeignet, da sich gültige Kalibrierungen aus den vor Ort verfügbaren Ausgangsstoffen ohne Weiteres erstellen lassen.

6.4 Röntgendiffraktometrie mittels Rietveld-Verfeinerung

Zunächst wurden Messreihen bei Verwendung von Korund als innerem Standard ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Serie sind in Bild 20 dargestellt. Die Diffraktogramme, die der Darstellung zugrunde liegen, wurden an Zementen gemessen, die durch Mischung des Portlandzements C2079 mit den Hüttensanden A99, B99 und C99 hergestellt und anschließend mit 10 M.-% Korund als Spike-Substanz versetzt worden waren. Die Spike-Methode führt demnach zu linearen Korrelationen zwischen errechneten und tatsächlichen Hüttensandgehalten. Allerdings sind die Steigungen der Korrelationsgeraden nicht gleich 1, und die Korrelationsgeraden gehen nicht durch den Koordinatenursprung. Die im Diagramm ebenfalls dargestellten R²-Werte von bis zu 0,9985 zeigen aber, dass die errechneten Gehalte sehr zuverlässig

einkalibriert werden können. Da die Geradensteigung nahezu unabhängig vom Hüttensand ist, kann die Kalibrierung auch auf Zemente mit Hüttensanden unterschiedlicher Herkunft übertragen werden. Die entsprechenden Regressionsgeraden liegen eng beieinander.

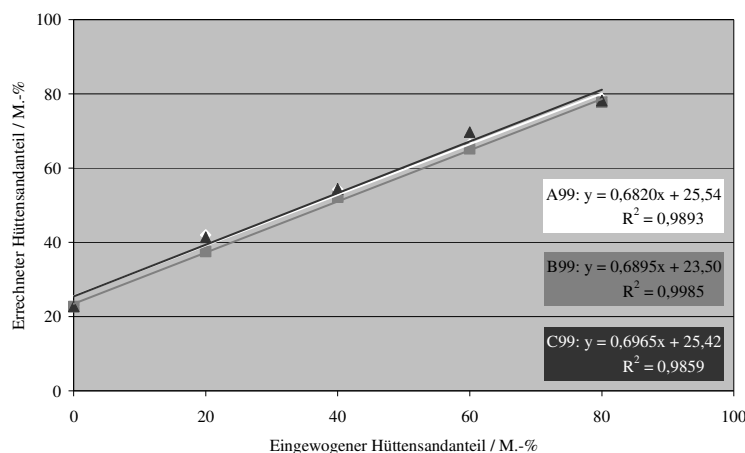


Bild 20: Vergleich der errechneten mit den tatsächlichen Hüttensandgehalten in Zementen bei Rietveld-Auswertung der Diffraktogramme mit Korund als innerem Standard

Bild 21 zeigt die Kalibriergeraden, die sich beim Einsatz unterschiedlicher Spike-Substanzen zur Bestimmung des Hüttensandgehaltes ergeben. Es sind die Korrelationsgeraden für Rutil, Korund, Zirkon, Aluminium und Silicium als innerem Standard dargestellt. Die Linearität der Korrelationen zwischen berechnetem und tatsächlichem Hüttensandgehalt ist in allen Fällen unabhängig vom Spike-Material vergleichbar gut, wie die angegebenen R^2 -Werte zeigen. Einzig die Steigung und Lage der Kalibriergeraden unterscheidet sich bei verschiedenen Spikes beträchtlich. Dabei zeigt Rutil, dessen Absorptionsvermögen für CuK α -Strahlung mit $529,1 \text{ cm}^{-1}$ (Tabelle 22) am weitesten über der Absorption hüttensandhaltiger Zemente liegt, die steilste Kalibriersteigung, während die Kalibrierungen mit den vergleichsweise schwach absorbierenden Spike-Substanzen Korund, Al und Si die flachsten Steigungen aufweisen. Tabelle 27 enthält die Ergebnisse der Hüttensandgehalte der Zemente, die aus den entsprechend einkalibrierten Messungen mit den verwendeten Spikes errechnet wurden. Es ergeben sich mittlere Abweichungen von 0,62 bis 1,58 M.-% für die Ergebnisse mit unterschiedlichen Spikes.

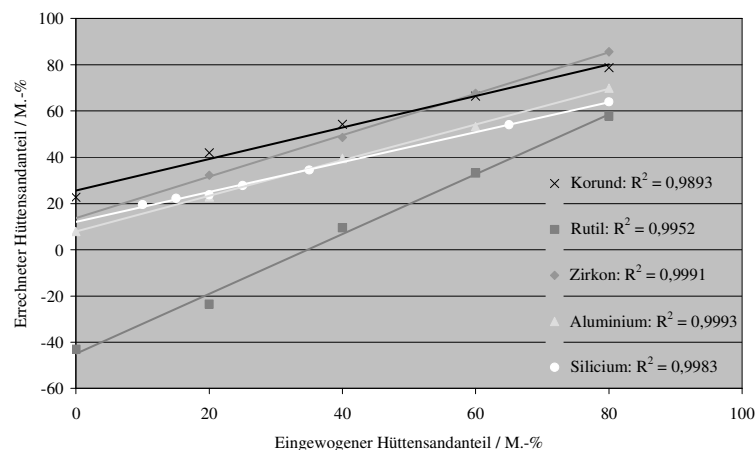


Bild 21: Vergleich der errechneten mit den tatsächlichen Hüttensandgehalten in Zementen bei Rietveld-Auswertung der Diffraktogramme mit innerem Standard – Einfluss unterschiedlicher Spike-Substanzen

Tabelle 27 Vergleich der röntgendiffraktometrischen Hüttensandbestimmung mittels Rietveld-Verfeinerung und Zugabe eines inneren Standards mit den eingewogenen Gehalten (Angaben in M.-%)

Einwaage	Kalibrierung nach Rietveld-Verfeinerung mit Korund als innerem Standard	Kalibrierung nach Rietveld-Verfeinerung mit Rutil als innerem Standard	Kalibrierung nach Rietveld-Verfeinerung mit Aluminium als innerem Standard	Kalibrierung nach Rietveld-Verfeinerung mit Silicium als innerem Standard
10,0	8,8	11,4	10,1	11,5
20,0	20,3	16,5	19,5	15,8
40,0	41,6	42,1	41,0	39,7
60,0	60,5	60,4	58,9	60,1
80,0	78,8	79,5	80,4	80,4
Mittlerer Fehler	0,96	1,58	0,62	1,30

Die in Tabelle 26 zusätzlich angegebenen Werte der röntgendiffraktometrischen Hüttensandbestimmung von industriellen Zementen mittels innerem Standard belegen ebenfalls die vielseitigere Übertragbarkeit dieser Methode verglichen mit den Ansätzen zur einfachen Auswertung der Untergrundintensität. Hier betragen die Abweichungen der Ergebnisse zu den Werten des selektiven Lösens zwischen 0,8 und 5,8 M.-% und liegen damit in der Größenordnung der für das selektive Löseverfahren angegebenen Vergleichsstandardabweichung /126/.

Die Rietveld-Verfeinerung greift direkt auf die Kristallstrukturen und damit auch auf die chemische Zusammensetzung der verfeinerten Phasen zurück. Das Streuvermögen aller Atome in den Elementarzellen der berücksichtigten Strukturen ist in den Strukturvorschlägen der Rietveld-Auswertung enthalten. Der Hüttensand selbst wird bei der Rietveld-Verfeinerung nicht direkt mitbestimmt. Daher bleibt sein Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Probe bei diesem Ansatz immer noch unberücksichtigt. Hierin ist die wesentliche Ursache für die unterschiedliche Lage der Kalibriergeraden bei unterschiedlichen Spike-Substanzen zu sehen. Ein weiterer Einfluss, den dieser Ansatz nicht vollständig mit berücksichtigen kann, betrifft die Mikroabsorption, die vorwiegend auf chemisch bedingter Absorption in Verbindung mit Korngrößeneffekten beruht. Die Komplexität dieser sich gegenseitig beeinflussenden Parameter ist modellhaft in Bild 22. Es zeigt schematisch die unterschiedliche Beschaffenheit der Zementbestandteile, die mit den Röntgenstrahlen in Wechselwirkung treten. Es ist erkennbar, dass nicht nur chemisch homogene Partikel in unterschiedlicher Größe, wie z. B. Hüttensand, Calciumsulfat oder auch der innere Standard selbst vorliegen. Vielmehr bestehen die Klinkerkörner im Zement aus chemisch unterschiedlich zusammengesetzten Phasen, deren einzelne Kristallindividuen wiederum unterschiedliche, nicht mit den Partikeldurchmessern identische Größen aufweisen. Für die Schwächung der Röntgenintensität infolge inelastischer Wechselwirkung mit der Materie ist nicht nur die chemische Zusammensetzung selbst sondern auch die im jeweiligen Medium zurückgelegte Weglänge des Röntgenstrahls maßgeblich. Damit entspricht diese Weglänge weder der Kristallitgröße, die in der Regel mit der Größe kohärent streuender kristalliner Bereiche gleichgesetzt wird, noch der Korngröße der Klinkerpartikel. Sie entspricht dem mittleren Korndurchmesser nur für die stofflich homogen zusammengesetzten Zementpartikel. Darüber hinaus entziehen sich die röntgenamorphen Hüttensandpartikel einer chemischen Beschreibung auf mikrostruktureller Ebene beispielsweise über entsprechende Streufaktoren in der Rietveld-Auswertung. Eine hinreichend genaue Beschreibung von Partikel- oder Domänengrößen aller einzelnen Zementbestandteile als Grund-

lage für eine Korrektur der Mikroabsorption nach dem in /144/ entwickelten Modell ist damit nicht möglich. Diese Erkenntnis entspricht den in /145/ beschriebenen Erfahrungen. Bei der praktischen Anwendung der Rietveld-Verfeinerung mittels innerem Standard beispielsweise im Rahmen der Fremdüberwachung hüttensandhaltiger Zemente bleibt also der empirische Zwischenschritt der Erstellung einer geeigneten Kalibrierung unumgänglich.

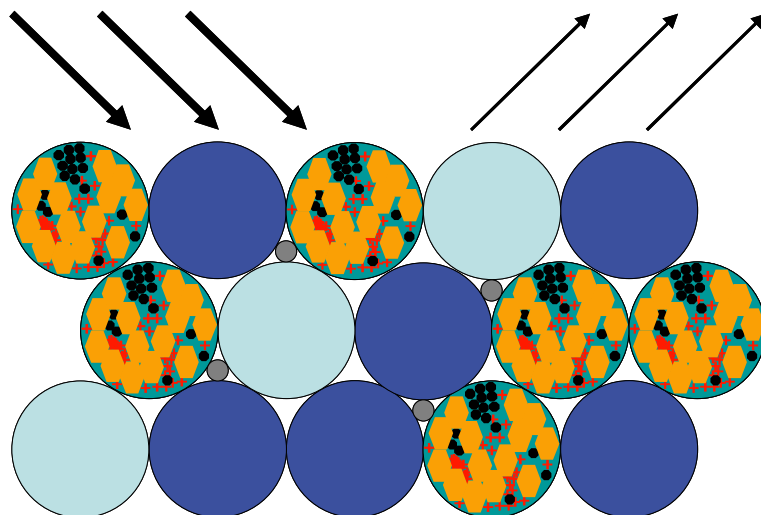


Bild 22: Schematische Darstellung der Einflüsse von Absorption und Mikroabsorption von Röntgenstrahlen in einem Zement

6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Untersuchungen zur Bestimmung des Hüttensandgehalts im Zement zeigen, dass röntgendiffraktometrische Methoden als alternative Möglichkeiten zu den bislang etablierten Verfahren eingesetzt werden können. Sowohl die Kalibrierung der Untergrunderhöhung als auch die Rietveld-Verfeinerung mit innerem Standard sind hierfür geeignet. Das Verfahren der Bestimmung anhand der Untergrundintensität lässt sich dadurch vereinfachen, dass nicht die integrale Intensität des buckelförmig verlaufenden Untergrunds einkalibriert wird, sondern die absolute Intensität bei einer reflexfreien Winkellage im Bereich des Glasbuckels. Für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung stellten sich die Winkellagen von $28,5^\circ$ oder bei ca. $30,5^\circ$ (2θ) als geeignet heraus. Infolge des Absorptionseinflusses der chemisch unterschiedlich zusammengesetzten Zementbestandteile ist eine Übertragbarkeit der Untergrund-Kalibrierung auf Zemente unterschiedlicher Herkunft nicht gegeben. Eine hinreichende Minimierung konnte weder durch Veränderungen der Messanordnung noch durch einen Wechsel der Strahlungsart erzielt werden.

Die Rietveld-Verfeinerung mit innerem Standard wurde erfolgreich mit unterschiedlichen Spike-Substanzen eingesetzt. Als geeignete Menge wurde den untersuchten Zementen jeweils 10 M.-% des jeweiligen Spikes zugegeben. Absorptionseffekte traten auch bei dieser Bestimmungsmethode auf, da in der Rietveld-Verfeinerung zwar die chemische Zusammensetzung der verfeinerten Phasen, nicht aber die Zusammensetzung der amorphen Hüttensandbestandteile berücksichtigt wird. Zudem sind Mikroabsorptionseffekte zu erwarten, da sich die chemischen Bestandteile im Zement auf unterschiedliche Phasen mit unterschiedlichen Kristall- bzw. Partikelgrößen verteilen. Diese Effekte, die sich mathematisch nicht mit ausreichender Genauigkeit beschreiben lassen, konnten durch die Einführung eines zusätzlichen Kalibrier-schritts ausgeglichen werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Rietveld-Verfeinerung mit

innerem Standard und zusätzlicher Kalibrierung in weitaus größerem Maße auf hüttensandhaltige Zemente unterschiedlicher Herkunft übertragbar ist als die röntgendiffraktometrische Bestimmung anhand der Untergrundintensität.

7 Schlussfolgerungen

7.1 Eigenschaften und Festigkeitsbeitrag von Hüttensanden

Der Festigkeitsbeitrag von Hüttensanden im hydraulisch erhärtenden Zement wird von einer Vielzahl von Größen bestimmt. Die Komplexität dieses Stoffsystems spiegelt sich bereits bei der einfachen Betrachtung der Stabilitätsfelder kristalliner Phasen im Rankin-Diagramm wider, dessen Gültigkeit für industrielle Schlacken allein durch die Vielzahl von chemischen Nebenbestandteilen und deren variablen Mengenanteilen fraglich erscheint. Neben der chemischen Zusammensetzung sind außerdem eine Reihe weiterer Parameter von Bedeutung für die Hüttensandreaktivität. Zu ihnen gehört beispielsweise die thermische Vorgeschichte, die dem Hüttensand im Rahmen des Granulationsprozesses widerfährt. Weitgehend unberücksichtigt, sowohl in dieser Arbeit als auch in der veröffentlichten Literatur insgesamt, sind darüber hinaus bislang die reduzierenden Bedingungen geblieben, die beim Hochofenprozess vorliegen, und die sicherlich von erheblicher Bedeutung für die Bindungszustände im Hüttensandglas und damit auch für das Hydratationsverhalten im Zement sein dürften. Die vielfachen Wechselwirkungen der unterschiedlichen Einflussgrößen lassen sich weder auf theoretischem Wege umfassend modellieren noch experimentell systematisch erfassen.

Dennoch liefern die beschriebenen Erkenntnisse eine Grundlage, das hydraulische Verhalten unterschiedlicher Hüttensande anhand ihrer chemischen und mineralogischen Eigenschaften im trockenen Zustand sowie infolge thermischer Behandlung näher zu beschreiben bzw. zu verstehen. Diesen vergleichenden Betrachtungen liegt der thermodynamische Ansatz zugrunde, dass Hüttensande allgemein infolge ihres hohen Glasanteils ein hohes Maß an freier Energie beinhalten und bestrebt sind, diese innere Energie durch entsprechende Reaktionen, ggf. gehemmt durch energetische Barrieren, die im allgemeinen als Aktivierungsenergie beschrieben werden, abzubauen. Im trockenen Zustand kann dies beispielsweise bei thermischer Behandlung durch die Bildung kristalliner Reaktionsprodukte mit vergleichsweise geringer freier Energie erfolgen. Im Kontakt mit Wasser bzw. im hydratisierenden Zement geschieht dies durch die Beteiligung des Hüttensands an den hydraulischen Reaktionen. Unter Berücksichtigung der großen Zahl bereits vorliegender Erfahrungen und Erkenntnisse über Gläser allgemein und speziell über Hüttensande und ihre Eigenschaften wurden daher chemisch-mineralogische Hüttensandeigenschaften, in Bezug auf den glasigen Zustand, auf das kristallisierende Glas und auch auf das auskristallisierte System, in Zusammenhang zum Einfluss auf den Festigkeitsbeitrag im Zement gestellt.

Die beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, dass mit der Kathodolumineszenz-Mikroskopie eine neuartige Methode verfügbar ist, mit der sowohl die Beschaffenheit des Hüttensandglases als auch die Art und Menge kristalliner Bestandteile näher beschrieben werden können. In Bezug auf das Hüttensandglas hat sich herausgestellt, dass die meisten hier untersuchten Hüttensande ähnliche Lumineszenzen mit orangen bis dunkelbraunen Farbtönen aufweisen, die sich lediglich in ihrer Intensität unterscheiden. Eine Ausnahme hiervon bildet der hier untersuchte Hüttensand mit hohem Ti-Gehalt, dessen Glas-Lumineszenz eine geringfügig veränderte spektrale Charakteristik mit grünlichgrauen Farbtönen aufweist. Hier zeichnet sich ein charakteristischer Einfluss des Ti auf die Glasstruktur ab, der nach den vorliegen-

den Ergebnissen nicht vergleichbar ist mit den Einflüssen anderer chemischer Bestandteile. Weiterhin lassen sich durch die Kathodolumineszenz im Lichtmikroskop Inhomogenitäten im Hüttensandglas visualisieren, die mit den meisten sonstigen chemischen bzw. analytischen Methoden nicht erfasst werden können. Da die vielfach beobachteten Domänen bzw. Schlieren in den Hüttensandpartikeln keinen Hinweis auf mögliche Fluktuationen der chemischen Zusammensetzung liefern, ist davon auszugehen, dass die inhomogen lumineszierenden Bereiche ebenfalls mit strukturellen Modulationen des Glases in Zusammenhang stehen. Die gängige Unterscheidung zwischen intrinsischen und extrinsischen Lumineszenzzentren nach /122, 123/ stößt hier an die Grenzen des zugrunde liegenden Modells, da das Hüttensandglas an sich eine weitgehend ungeordnete Struktur silicatischer Bestandteile mit geringem Vernetzungsgrad darstellt. Dennoch stützen die vorliegenden Untersuchungsergebnisse die beispielsweise in /65, 87, 88/ beschriebenen Modellvorstellungen, dass im Hüttensandglas submikroskopische Strukturen vorliegen können. Grundsätzlich ist nicht auszuschließen, dass derartige strukturelle Vorprägungen die Reaktivität von Hüttensandgläsern beeinflussen können.

Weitere charakteristische und in der Regel vergleichsweise intensitätsstarke Lumineszenzen werden von kristallinen Bestandteilen im Hüttensand hervorgerufen. Sie lassen sich auch im Rasterelektronenmikroskop mit einem Kathodolumineszenz-Detektor nachweisen. Schon eine einfache Untersuchung von Streupräparaten bietet die Möglichkeit, auf diese Weise mit vergleichsweise geringem Aufwand eine quantitative Einschätzung des Merwinitgehalts zu gewinnen. Prinzipiell besteht damit eine Grundlage, die Kathodolumineszenz zur Bestimmung des Glasgehalts von Hüttensand zu nutzen. Gegenüber der einfachen Lichtmikroskopie bietet diese Methode den Vorteil, dass auch sehr feinkristalline Bereiche leicht identifiziert werden können. Zudem zeigt die Lumineszenz ein isotropes Verhalten. Damit ist die Kathodolumineszenz-Mikroskopie, anders als beispielsweise die Polarisationsmikroskopie, unabhängig von der Orientierung bzw. Schnittlage möglicher kristalliner Anteile im Präparat. Eine Vereinfachung der Glasgehaltsbestimmung anhand der Kathodolumineszenz-Mikroskopie gegenüber dem bislang angewendeten mikroskopischen Verfahren setzt allerdings voraus, dass diese Methode mit hoher Genauigkeit an Streupräparaten ohne größeren Präparationsaufwand eingesetzt und möglichst automatisiert werden kann. Inwieweit die Leistungsfähigkeit kommerziell erhältlicher Bildanalysesysteme ausreicht, um eine Quantifizierung des Glasanteils anhand der Lumineszenz kristalliner Bestandteile zu ermöglichen, bleibt noch zu prüfen.

Die untersuchten Hüttensande zeigen eine unterschiedlich ausgeprägte Neigung zur Bildung von Merwinit, die nach den beschriebenen Erkenntnissen in weitgehender Übereinstimmung mit dem Festigkeitsbeitrag des jeweiligen Hüttensandes im Zement steht. Die in /53, 62/ beschriebenen Erkenntnisse, dass der positive Einfluss einer Ausscheidung von Merwinit mit der gleichzeitigen Anreicherung des verbleibenden Restglases an Al in Zusammenhang steht, konnten hier untermauert werden. Darüber hinaus bestätigen die vorliegenden Untersuchungsergebnisse die Vermutung, dass infolge der Dichteunterschiede zwischen Merwinit und dem Hüttensandglas mechanische Spannungen im Gefüge entstehen, die Rauigkeiten auf den Kornoberflächen bis hin zu mikroporösen Strukturen hervorrufen und somit die Keimbildungsrate bei der Hydratation begünstigen können. Unter der Voraussetzung, dass die gebildeten Hydratationsprodukte zur Verfestigung des Gefüges beitragen, ergibt sich aus der erhöhten Keimbildungsrate ein weiterer positiver Einfluss auf den Festigkeitsbeitrag im Zement.

Der günstige Effekt auf die Zementeigenschaften, der von der Al-Anreicherung im Restglas durch die Merwinithbildung ausgeht, steht im Einklang mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen /33, 34, 35, 36/, nach denen Hüttensande insbesondere dann eine eher festigkeitsmindernde als festigkeitssteigernde Wirkung im hydratisierenden Zement bewirken können, wenn vorhandene Mg-Gehalte einen Teil des Al im Hüttensand zur Bildung von hydrotalcit-ähnlichen Phasen verbrauchen und gleichzeitig ein wenig druckstabiles Gel gebildet wird. Mg-Anteile, die bereits an vorhandene kristalline Bestandteile wie Merwinith gebunden sind, können sich nicht mehr in festigkeitsmindernder Weise an den hydraulischen Reaktionen beteiligen. Damit steht in merwinithaltigen Hüttensanden ein höherer Anteil an Al zur Bildung festigkeitsbildender bzw. den Korrosionsfortschritt des Glases hemmender Reaktionsprodukte wie z. B. Ettringit zur Verfügung als in vollständig glasigen Hüttensanden mit vergleichbarer chemischer Zusammensetzung. Ähnliche Einflüsse sind zu erwarten, wenn in Hüttensanden mit entsprechenden C/S- bzw. (C+M)/S-Verhältnissen eine Ausscheidung von weiteren Mg-haltigen dicalciumsilicatischen Strukturen wie beispielsweise Bredigit vorliegt. Dem Merwinith und dem Bredigit selbst wird keine hydraulische Aktivität im Zement im Sinne eines messbaren Festigkeitsbeitrags zugeschrieben /160/.

Unabhängig von einer möglichen anfänglichen Ausscheidung merwinitischer oder anderer Primärphasen bildet sich in allen Hüttensanden bei der vollständigen Kristallisation, also nach entsprechender thermischer Behandlung, als dominierende Phase Melilith. Vielfach liefern die Gitterkonstanten dieses Mischkristalls – bzw. mit noch größerer Zuverlässigkeit die Winkellage des (211)-Beugungsreflexes – einen weiteren Anhaltspunkt zur Reaktivität des Hüttensands. Auch diese Parameter sind allerdings nicht universell anwendbar, da ihre Korrelationen mit dem Festigkeitsbeitrag in erster Linie auf der chemischen Zusammensetzung beruhen. Dabei ist zusätzlich zu beachten, dass die Gitterparameter nicht nur, wie in /64, 66/ beschrieben, vom $(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2$ -Verhältnis abhängen, sondern auch von den sich einstellenden Mineralparagenesen. Im kristallisierten Zustand sind in der Regel weitere Phasen vorhanden, deren Stöchiometrie naturgemäß auch die Gehalte der in den Melilith eingebauten chemischen Bestandteile beeinflusst. Zusätzlich werden die sich bei der Kristallisation einstellenden Phasengleichgewichte von der thermischen Vorgeschichte der Schlacke geprägt. Dies betrifft nicht nur mögliche Ordnungsprozesse im submikroskopischen Maßstab, sondern auch die Kristallgrößen in bereits vorhandenen kristallinen Domänen sowie die Größe dieser Domänen selbst. Es ist zu erwarten, dass die Weiterreaktion bereits vorhandener kristalliner Ausscheidungen zunehmend gebremst und durch die Diffusionsraten der einzelnen Bestandteile bestimmt wird, je größer die bereits vorhandenen Kristalle bzw. kristallinen Bereiche sind.

Diese Einflüsse bereits vorhandener kristalliner Strukturen auf die weiteren Reaktionen bei der Entglasung bestätigen sich auch bei der Charakterisierung umgeschmolzener Hüttensande, in denen bei der Laborgranulation niedrige Glasgehalte eingestellt wurden. Offenbar bewirkt die strukturelle Vorprägung des Gefüges in Verbindung mit einem entsprechenden Angebot an MgO, dass größere Anteile anfänglich gebildeter Merwinith-Kristalle auch bis zum Abschluss der Kristallisationsreaktionen erhalten bleiben und die Weiterreaktion zum Melilith nur noch in begrenztem Maße erfolgen kann. Für die Praxis folgt aus den Untersuchungsergebnissen, dass eine anfängliche Merwinithbildung auch bis zu Glasgehalten nahe der Normgrenze von 2/3 erhalten werden kann, sofern die chemische Schlackezusammensetzung und die Granulationsbedingungen entsprechend günstig eingestellt sind. Die physikalischen Untersuchungen an entsprechenden Zementen haben gezeigt, dass unter diesen Voraussetzungen keine erheblichen Einbußen des Druckfestigkeitsbeitrags infolge des niedrigen Glasgehalts zu

erwarten sind. Am Beispiel des Hüttensands B99 konnte außerdem gezeigt werden, dass, solange die neu gebildete Phase ausschließlich aus Merwininit besteht, die Zusammensetzung der Merwinite sich mit fortschreitender Kristallisation geringfügig verändert. Offenbar werden vor allem geringe, aber wachsende Mengen Al als Fremdionen in das Merwinit-Gitter aufgenommen, bevor der Merwinit seine Stabilität verliert und neue, entsprechend Al-reichere Silicatphasen wie Melilith stabilisiert werden.

Anhand dieser Erkenntnisse besteht in der industriellen Praxis die Aussicht, die Umgebungsbedingungen vor bzw. während der Granulation oder auch die Granulationsparameter selbst gezielt zu variieren, um einerseits die Glasstruktur auf submikroskopischer Ebene optimal einzustellen und andererseits die Bildung kristalliner Anteile innerhalb der bestehenden Normgrenzen möglichst günstig im Hinblick auf die Festigkeitsentwicklung hüttensandhaltiger Zemente zu beeinflussen.

7.2 Röntgendiffraktometrische Bestimmung des Hüttensandgehalts

Grundsätzlich betrachtet beinhaltet jedes verfügbare Verfahren zur Bestimmung des Hüttensandgehalts im Zement spezifische Stärken und auch kritische Aspekte. In den Zementwerken selbst hat sich als vergleichsweise einfache und automatisierbare Methode vielfach die Berechnung der Zementzusammensetzung anhand von Leitverbindungen, beispielsweise mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse etabliert. In der Praxis der Zementherstellung ist die Voraussetzung, dass alle Ausgangsstoffe separat verfügbar sein müssen, in der Regel erfüllt. Dabei ist die Gleichmäßigkeit der Zementbestandteile zu berücksichtigen, die die Zuverlässigkeit der Analysenergebnisse maßgeblich beeinflusst. So ist beispielsweise einem möglichen Wechsel des Hüttensandlieferanten oder auch einer Umstellung der Klinkersorte Rechnung zu tragen, indem die Ausgangsstoffe entsprechend neu beprobt und analysiert werden. In der Fremdüberwachung hat sich diese Methode als nicht praktikabel erwiesen. Das Dichtentrennverfahren findet aus Gründen des Arbeitsschutzes bei der Handhabung der erforderlichen giftigen bzw. umweltschädlichen Chemikalien keine Anwendung. Das selektive Löseverfahren hat sich aufgrund der hohen Analysengenauigkeit und der universellen Anwendbarkeit etabliert, ist jedoch mit einem hohen Arbeitsaufwand verbunden. Seine Anwendbarkeit ist im Wesentlichen nur dann begrenzt, wenn der Hüttensand größere Mengen kristalliner Bestandteile enthält, deren Lösungsverhalten bei der Analyse sich vom Hüttensandglas unterscheidet. Ebenso aufwändig wie das selektive Lösen ist das mikroskopische Verfahren. Dabei ist für die reinen Zählergebnisse bei entsprechender Erfahrung eine hohe Zuverlässigkeit zu erwarten. Die Anwendbarkeit dieser Methode ist jedoch begrenzt, wenn der Klinker und der Hüttensand im Zement, beispielsweise bei getrennter Mahlung und anschließendem Mischen der Ausgangsstoffe, eine sehr unterschiedliche Feinheit besitzen. In diesem Fall können die Korrekturrechnungen anhand der zusätzlichen chemischen Analysen die Genauigkeit der Ergebnisse erheblich herabsetzen. Vor diesem Hintergrund bieten röntgendiffraktometrische Ansätze zur Bestimmung des Hüttensandgehalts eine mögliche Alternative.

Die dargelegten Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die Röntgenpulverdiffraktometrie ein leistungsfähiges Verfahren für die Bestimmung des Hüttensandgehalts von Zement ist. Die Auswertung kann entweder über die Erhöhung des Untergrunds (Glasbuckel) erfolgen oder nach Zugabe eines inneren Standards. Mit allen hier beschriebenen röntgendiffraktometrischen Verfahren lassen sich sehr gute Genauigkeiten erreichen.

Sowohl die Bestimmung der Fläche des Glasbuckels im Röntgendiffraktogramm als auch die Auswertung der Untergrundintensität bei festen Beugungswinkeln setzen voraus, dass die ermittelten Kenngrößen der Intensität zuvor einkalibriert und anhand dieser Kalibrierungen in M.-% umgerechnet werden. Eine zusätzliche Rietveld-Verfeinerung der kristallinen Bestandteile kann bei der Bestimmung der Untergrundintensität vorteilhaft sein, um das Diffraktogramm möglichst optimal zu beschreiben.

Die Lage des Glasbuckels im Diffraktogramm ist ausschließlich abhängig von der Nahordnung des Glasanteils, die maßgeblich durch die chemische Zusammensetzung beeinflusst wird. Da diese bei den in Deutschland verfügbaren Hüttensanden ähnlich ist, liegt der Glasbuckel für diese Sorten in einem nahezu gleich bleibenden Winkelbereich. Damit sind entsprechende Kalibrierungen übertragbar auf Zemente mit Hüttensanden unterschiedlicher Herkunft, sofern der Glasgehalt der Hüttensande konstant bleibt. Liegen jedoch variable Glasanteile in der Hüttensandkomponente vor, ist zu erwarten, dass eine hinreichende Linearität der Kalibrierung nicht mehr gegeben ist. Die beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, dass mindestens jedoch der Klinker in den Kalibrierproben der Klinkerkomponente in den zu bestimmenden Zementen chemisch entsprechen muss, um aus der Intensität des röntgendiffraktometrisch bestimmten Untergrunds in der industriellen Praxis reproduzierbare und korrekte Ergebnisse zu erzielen. Die Verfahren zur röntgendiffraktometrischen Hüttensandbestimmung mittels Untergrundauswertung sind jedoch mit geringem präparativen Aufwand verbunden und darüber hinaus vollständig automatisierbar. Sie lassen sich demnach auch sehr gut in ein bestehendes Laborautomationssystem integrieren. Deshalb sind diese Verfahren besonders geeignet für die werkseigene Produktionskontrolle, sofern der Glasanteil der eingesetzten Hüttensande konstant ist.

Die Methode des inneren Standards ist mit einem vergleichsweise höheren präparativen Aufwand verbunden und auch weniger gut automatisierbar. Ihr wesentlicher Vorteil besteht jedoch darin, dass diese Methode insbesondere bei wechselnden Glasanteilen im Hüttensand weniger fehleranfällig ist. Die Resultate müssen ebenfalls einem Kalibrierschritt unterzogen werden, ohne den die errechneten Ergebnisse von den tatsächlichen Gehalten abweichen können. Die Lage der Kalibriergeraden hängt in starkem Maße von der gewählten Spike-Substanz ab. Besonders ausgeprägt ist das Maß der erforderlichen Korrektur anhand einer Kalibrierung, wenn sich die chemische Zusammensetzung des Spikes stark vom Zement unterscheidet. Die maßgebende Ursache für diese äußerst systematischen und damit rechnerisch gut beschreibbaren Matrix-Effekte liegt in der Mikroabsorption begründet. Portlandhüttenzemente bestehen nicht nur aus chemisch unterschiedlich zusammengesetzten Körnern, sondern eine Vielzahl dieser Partikel ist in sich sowohl mineralogisch als auch chemisch heterogen aufgebaut. Eine zuverlässige mathematische Korrektur der Mikroabsorption ist nur dann möglich, wenn die Größen aller chemisch homogenen Domänen, die mit den Röntgenstrahlen in Wechselwirkung treten, bekannt sind. Diese Domänengrößen sind in der Praxis nicht mit vertretbarem Aufwand zugänglich. Zudem lassen sich im Zement für den Hüttensand selbst keine Korrekturen errechnen, da dieser nicht als eigenständige Phase in der Rietveld-Verfeinerung enthalten ist. Obwohl hüttensandhaltige Zemente also sowohl auf mesoskopischer als auch auf mikroskopischer Ebene heterogen zusammengesetzt sind, zeigen die Untersuchungsergebnisse, dass eine Übertragbarkeit der Kalibrierung auf Zemente unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung bei der Rietveld-Auswertung mit innerem Standard auch ohne zusätzliche Korrekturen in weit höherem Maße gegeben ist als bei den standardlosen röntgendiffraktome-

trischen Ansätzen. Aufgrund ihrer Vielseitigkeit erscheint diese Vorgehensweise daher besonders geeignet für die Produktkontrolle im Rahmen der Fremdüberwachung.

8 Literatur

- /1/ Bundesverband der Deutschen Zementindustrie (Hrsg.): Zahlen und Daten 2005/2006. (2006) Eigenverlag, Düsseldorf.
- /2/ DIN EN 197-1:2000: Zement – Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement.
- /3/ Stahlinstitut VDEh / Wirtschaftsvereinigung Stahl (Hrsg.): Jahrbuch Stahl 2008. (2007) Band 1, Verlag Stahleisen, Düsseldorf.
- /4/ Albeck, J. und Kirchner, G.: Einfluß der Verfahrenstechnik auf die Herstellung marktorientierter Zemente. Zement-Kalk-Gips 46 (1993) H. 12, S. 615-626.
- /5/ Keil, F.: Hochofenschlacke. 2. Auflage, Düsseldorf (1963).
- /6/ Koch, K., Renner, H.J. und Schliephake, H.: Schlacken in der Eisenhüttenkunde. In: Koch, K. Janke, D. und Engell, H.-J.: Schlacken in der Metallurgie. Stahleisen, Düsseldorf (1984).
- /7/ Guttman, A.: 50 Jahre gekörnte Hochofenschlacke. Tonindustrie-Zeitung 36 (1912) S. 752-753.
- /8/ Smolczyk, H.G.: Zum Einfluß der Chemie des Hüttensands auf die Festigkeiten von Hochofenzementen. Zement-Kalk-Gips 31 (1978) H. 6, S. 294-296.
- /9/ Kollo, H.: Einfluß der chemischen Zusammensetzung von Hüttensand auf dessen Hydraulizität. Beton-Informationen 31 (1991) H. 2, S. 22-23.
- /10/ Kollo, H. und Geiseler, J.: Beurteilung der Qualität von Hüttensand anhand von Kennwerten. Beton-Informationen 27 (1987) H. 4, S. 48-51.
- /11/ DIN 1164-1:2000: Zement mit besonderen Eigenschaften – Zusammensetzung, Anforderungen, Übereinstimmungsnachweis.
- /12/ Schäfer, E.: Einfluss der Reaktionen verschiedener Zementhauptbestandteile auf den Alkalihaushalt der Porenlösung des Zementsteins. Dissertation, Technische Universität Clausthal (2004).
- /13/ Locher, F.W.: Zur Frage des Sulfatwiderstands von Hüttenzementen. Zement-Kalk-Gips 19 (1966) H. 9, S. 395-401.
- /14/ Keil, F. und Gille, F.: Hydraulische Eigenschaften basischer Gläser mit der chemischen Zusammensetzung des Gehlenits und Äkermanits. Zement-Kalk-Gips 2 (1949) H. 12, S. 229-232.
- /15/ Keil, F. und Locher, F.W.: Hydraulische Eigenschaften von Gläsern; 1. Gläser des Systems $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ohne und mit MgO . Zement-Kalk-Gips 11 (1958) H. 6, S. 245-253.

- /16/ Locher, F.W.: Hydraulische Eigenschaften von kalkreichen Gläsern des Systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Habilitationsschrift, Düsseldorf. Schriftenreihe der Zementindustrie (1960) H. 25.
- /17/ Kramer, W.: Blast-furnace slags and slag cements. Proceedings of the 4th International Symposium on the Chemistry of Cement (ISCC), Washington, D.C. (1962), Bd. 2, S. 957-973.
- /18/ Schröder, F.: Slags and slag cements. Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement (ISCC), Tokyo (1968), Bd. 4, S. 149-199.
- /19/ Merkblatt für Zementschlacke. Zement 31 (1941) S. 208-209.
- /20/ Schwiete, H.-E. und Dölbor, F.-C.: Einfluß der Abkühlungsbedingungen und der chemischen Zusammensetzung auf die hydraulischen Eigenschaften von Hämatitschlacken. Forschungsberichte des Landes NRW 1186. Westdeutscher Verlag, Köln (1963).
- /21/ Sopora, H.: Bewertung von Hochofenschlacke für die Zementherstellung im Betriebslaboratorium. Silikatechnik 10 (1959) H. 7, S. 361-363.
- /22/ Smolczyk, H.G.: Slag structure and identification of slags. Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Paris (1980), Bd. 1, S. III-1/3-III-1/17.
- /23/ Wang, P.Z., Rudert, V., Lang, E. und Trettin, R.: Einfluss des TiO_2 -Gehaltes auf die Reaktivität von Hüttensanden. Cement International 1 (2002) H. 1, S. 120-128.
- /24/ Cheron, M. und Lardinois, C.: The role of magnesia and alumina in the hydraulic properties of granulated blast-furnace slags. Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement (ISCC), Tokyo (1968) Bd. IV, S. 277-285.
- /25/ Wang, P.Z., Rudert, V. und Trettin, R.: Einfluss des MgO -Gehaltes auf die hydraulische Reaktivität von Hüttensand. ZKG International 56 (2003) H. 11, S. 77-81.
- /26/ Wang, P.Z.: Charakterisierung der Reaktivität von Hüttensanden. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2000).
- /27/ Coale, R.D., Wolhuter, C.W., Jochens, P.R. und Howat, D.D. : Cementitious properties of metallurgical slags. Cement and Concrete Research 3 (1973) H. 1, S. 81-92.
- /28/ Roiak, S.M. und Chkolnik, J.C.: Influence des particularités physiques et chimiques des laitiers de haut fourneau sur leur activité hydraulique. Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Paris (1980), Bd. 2, S. III-74-III-77.
- /29/ Sabatelli, V., Nastro, A. und Mascolo, G.: Sulla relazione fra comportamento alla devitrificazione ed attività idraulica di scorie d'alto forno sintetiche. Rendiconto dell' Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche 42 (1975) S. 229-237.
- /30/ Johansson, S.E.: Relation between strengths of slag cement and properties of slag. Silicates Industriels 43 (1978) H. 7/8, S. 139-143.
- /31/ Dron, R.: Structure and reactivity of glassy slags. Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Rio de Janeiro (1986), Bd. 4, S. 81-85.

- /32/ Wang, P.Z., Trettin, R., Rudert, V. und Spaniol, T.: Influence of Al_2O_3 content on hydraulic reactivity of granulated blast-furnace slag, and the interaction between Al_2O_3 and CaO. *Advances in Cement Research* 16 (2004) H. 1, S. 1-7.
- /33/ Wassing, W.: Hüttensand: Chemische Reaktivität und Zementdruckfestigkeit. 15. Internationale Baustofftagung (ibausil) der Bauhaus-Universität Weimar (2003) Bd. 1, S. 415-424.
- /34/ Wassing, W.: Zusammenhang zwischen chemischer Reaktivität von Hüttensanden und der Mörteldruckfestigkeit daraus hergestellter Hochofenzemente. *Cement International* 1 (2003) H. 5, S. 94-109.
- /35/ Dron, R. und Brivot, F.: Approche du problème de la réactivité du laitier granulé. *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC)*, Paris (1980), Bd. 2, S. III-134-III-139.
- /36/ Regourd, M., Thomassin, J.H., Baillif, P. und Touray, J.C.: Blast-furnace slag hydration. Surface analysis. *Cement and Concrete Research* 13 (1983) H. 4, S. 549-556.
- /37/ Shkolnick, Y.S.: Physicochemical principles of the hydraulic activity of blast furnace slags. *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC)*, Rio de Janeiro (1986), Bd. 4, S. 133-136.
- /38/ Roy, D.M. und Idorn, G.M.: Hydration, structure and properties of blast furnace slag cements, mortars and concrete. *Journal of the American Concrete Institute* 79 (1982) H. 6, S. 444-457.
- /39/ Hooton, R.D.: The reactivity and hydration products of blast-furnace slag. In: Malhotra, V.M. (ed.): *Supplementary Cementing materials*. Canada Centre for Mineral and Energy Technology, Energy Mines and Resources, Ottawa (1987) S. 247-288.
- /40/ Turnbull, D.: Thermodynamics and kinetics of formation of the glass state and initial devitrification. In: Prins, J.A. (Ed.): *Physics of non-crystalline solids*. North Holland Publishing Company, Amsterdam (1965) S. 41-56.
- /41/ Hench, L.L. und Freiman, S.W. (Ed.): *Advances in nucleation and crystallization in glasses*. American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1971).
- /42/ Simmons, J.H., Uhlmann, D.R. und Beall, G.H. (Ed.): *Nucleation and crystallisation in glasses*. American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1982).
- /43/ Nurse, R.W. und Midgley, H.G.: The mineralogy of blast furnace slag. *Silicates Industriels* 16 (1951) H. 2, S.211-217.
- /44/ Hooton, R.D. und Emery, J.J.: Glass content determination and strength development predictions for vitrified blast furnace slag. *Proceedings of the 1st CANMET/ACI International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral By-Products in Concrete*, Montebello (1983) Bd. 2, S. 943-962.
- /45/ Santarelli, L. und Goggi, G.: Expériences sur les laitiers synthétiques de laboratoire. *Silicates Industriels* 17 (1952) H. 2, S. 52-55.
- /46/ Yuan, R.-Z., Ouyang, S.-X., und Gao, Q.-Y.: Structure and hydraulic activity of slags in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Silicates Industriels* 48 (1983) H. 1, S. 3-6.

- /47/ Daugherty, K.E., Saad, B., Weirich, C. und Eberendu, A.: The glass content of slag and its hydraulic reactivity. *Silicates Industriels* 48 (1983) H. 4-5, S. 107-110.
- /48/ Uchikawa, H., Uchida, S. und Hanehara, S.: Effect of character of glass phase in blending components on their reactivity in calcium hydroxide mixture. *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC)*, Rio de Janeiro (1986), Bd. 4, S. 245-250.
- /49/ Erntroy, H.C.: The effect on compressive strength of the glass content of blastfurnace slag when used as a cementitious constituent. *Zement-Kalk-Gips* 45 (1992) H. 10, S. 533-535.
- /50/ Wang, P.Z., Trettin, R., Rudert, V. und Umlauf, R.: Einfluss der primären Phasenausscheidungen auf die hydraulische Reaktivität von durch Granulation abgeschreckte Hochofenschlacken. *ZKG International* 54 (2001) H. 11, S. 646-653.
- /51/ Wang, P.Z., Trettin, R. und Rudert, V.: Einflussgröße auf die Reaktivität von Hüttensanden und ihre Beurteilung. 15. Internationale Baustofftagung (ibausil) der Bauhaus-Universität Weimar (2003) Bd. 1, S. 1321-1335.
- /52/ Wang, P.Z., Trettin, R. und Rudert, V.: Influence of the structural change of granulated blastfurnace slag on the hydraulic reactivity. *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC)*, Durban (2003) S. 1020-1026.
- /53/ Demoulian, E., Gourdin, P., Hawthorn, F. und Vernet, C.: Influence de la composition chimique et de la texture des laitiers sur leur hydraulicité. *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC)*, Paris (1980), Bd. 2, S. III-89-III-94.
- /54/ Douglas, E. und Zerbino, R.: Characterization of granulated and pelletized blast furnace slag. *Cement and Concrete Research* 16 (1986) S. 662-670.
- /55/ Frigione, G.: Manufacture and characteristics of Portland blast-furnace slag cements. In: "Blended Cement", ASTM STP 897 (1986) S. 15-28.
- /56/ Scott, P.W., Critchley, .R. und Wilkinson, F.C.F.: The chemistry and mineralogy of some granulated and pelletised blastfurnace slags. *Mineralogical Magazine* 50 (1986) S. 141-147.
- /57/ Buri, A., Marotta, A. und Orsini, P.G. : Crystallisation of glasses in the system $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$. Activation energy determination. 9th International Congress on Glass (1971) Bd. 1, S. 343-350.
- /58/ Cavalier, G. und Sandrea-Deudon, M.: Température de cristallisation commençante et champs de cristallisation sur plans magnésie constante. *Revue de Metallurgie* 57 (1960) H. 12, S. 1143-1157.
- /59/ Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg.): Schlackenatlas. Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1981).
- /60/ Orsini, P.G., Buri, A. und Marotta, A.: Devitrification of glasses in the Akermanite-Gehlenite system. *Journal of the American Ceramic Society* 58 (1975) H. 7-8, S. 306-311.

- /61/ Metso, J. und Kajaas, E.: Activation of blast furnace slag by some inorganic materials. Proceedings of the 1st CANMET/ACI International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral By-Products in Concrete, Montebello (1983) Bd. 2, S. 1059-1073.
- /62/ Frearson, J.P.H. und Uren, J.M.: Investigations of a Ground Granulated Blast Furnace Slag Containing Merwinitic Crystallization. Proceedings of the 2nd CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Madrid (1986) Bd. 2, S. 1401-1422.
- /63/ Frearson, J.P.H., Sims, I. und Uren, J.M.: Development of test procedures to determine the glass content of ground granulated blast-furnace slag. Proceedings of the 2nd CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Madrid (1986), Supplementary Papers, S. 15.1-15.24.
- /64/ Regourd, M., Mortureux, B., Gautier, E., Hornain, H. und Volant, J.: Caracterisation et activation thermique des ciments au laitier. Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Paris (1980), Bd. 2, S. III-105-III-111.
- /65/ Solacolu, S.: Die Bedeutung der thermischen Gleichgewichte des Systems MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ für das Schmelzen und Granulieren der Hochofenschlacken. Zement-Kalk-Gips 11 (1958) H. 4, S. 125-137.
- /66/ Wang, P.Z., Trettin, R., Rudert, V. und Umlauf, R.: Recrystallisation of granulated blast-furnace slags and the significance for the hydraulic reactivity. Advances in Cement Research 15 (2003) H. 1, S. 29-33.
- /67/ Schneider, C. und Meng, B.: Bedeutung der Glasstruktur von Hüttensanden für ihre Reaktivität. 14. Internationale Baustoff-Tagung (ibausil) der Bauhaus-Universität Weimar (2000) Bd. 1, S. 455-463.
- /68/ Zachariasen, W.H.: The atomic arrangement in glass. Journal of the American Chemical Society 54 (1932), H. 10, S. 3841-3851.
- /69/ Zachariasen, W.H.: Die Struktur der Gläser. Glastechnische Berichte 11 (1933) H. 4, S. 120-123.
- /70/ Warren, B.E.: Summary of work on atomic arrangement in glass. Journal of the American Ceramic Society 24 (1941) H. 8, S. 256-261.
- /71/ Chopra, K. und Taneja, C.A.: Co-ordination state of aluminium, magnesium and manganese ions in synthetic slag glasses. Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement (ISCC), Tokyo (1968) Bd. IV, S. 228-236.
- /72/ Dietzel, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. Glastechnische Berichte 22 (1949) H. 11, S. 212-224.
- /73/ Huang, C. und Behrman, E.C.: Structure and properties of calcium aluminosilicate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids 128 (1991) H. 3, S. 310-321.
- /74/ Mascolo, G., Buri, A., Marotta, A. und Sabatelli, V.: Devitrification behaviour of industrial and synthetic slags. Annali di Chimica 66 (1976) H. 5-6, S. 251-260.

- /75/ Satarin, V.I.: Slag Portland cement. Proceedings of the 6th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Moskau (1974), Bd. 3, S. 45-56.
- /76/ Rojak, S.M., Szkolnik, J.S. und Orlow, W.W.: Struktura krystallochemiczna żużli wielkopieczowych i ich własności wiążące. Cement-Wapno-Gips 12-75 (1975) H. 12, S. 355-359.
- /77/ Fierens, P. und Poswick, P.: Nouveaux aspects de l'hydratation de laitiers industriels. Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Paris (1980), Bd. 2, S. III-112-III-116.
- /78/ Fierens, P. und Poswick, P.: Exoemission électronique et hydratation des laitiers. Silicates Industriels 51 (1986) H. 11/12, S. 155-157.
- /79/ Trap, H.J.L. und Stevels, J.M.: Physical properties of invert glasses. Glastechnische Berichte 32K (1959) H. VI, S. 31-52.
- /80/ Trap, H.J.L. und Stevels, J.M.: Conventional and invert glasses containing titania. Part 1. Physics and Chemistry of Glasses 1 (1960) H. 4, S. 107-118.
- /81/ Trap, H.J.L. und Stevels, J.M.: Conventional and invert glasses containing titania. Part 2. Physics and Chemistry of Glasses 1 (1960) H. 6, S. 181-188.
- /82/ Adams, P.B.: Glass corrosion. Journal of Non-Crystalline Solids 67 (1984) H. 1-3, S. 193-205.
- /83/ Scholze, H.: Glas – Natur, Struktur und Eigenschaften. 3., neubearbeitete Auflage, Springer Verlag, Berlin (1988).
- /84/ Chatelier le, H.: Recherches expérimentales sur la constitution des ciments et la théorie de leur prise. Comptes rendus de l'Académie des Sciences 94 (1882) S. 867-869.
- /85/ Regourd, M.: Structure and behaviour of slag portland cement hydrates. Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Paris (1980), Bd. 1, S. III-2/10-III-2/26.
- /86/ Shand, E.B.: Glass engineering handbook. 3rd ed., McGraw-Hill, New York (1984).
- /87/ Busch, H. und Petzold, A.: Phasentrennung in basischen Schlackengläsern. Silikattechnik 20 (1969) H. 2, S. 47-49.
- /88/ Busch, H. und Petzold, A.: Struktur und Hydraulizität basischer Hochofenschlacken. Silikattechnik 22 (1971) H. 1, S. 13-14.
- /89/ Porai-Koshits, E.A.: Submikroskopische Struktur einiger komplexer Gläser. Glastechnische Berichte 32 (1959) H. 11, S. 450-459.
- /90/ McMillan, P.W.: Glass-Ceramics. Academic Press, New York (1964).
- /91/ Maksimov, L.V.: Fluctuation micro-inhomogeneities of glass. Proceedings of the 3rd Conference of Glass Science and Technology (ESG), Würzburg, in: Glastechnische Berichte / Glass Science and Technology 68 C1 (1995) S. 51-58.

- /92/ Ingram, M.D., Bunde, A. und Meyer, M.: The dynamic structure of glassy materials. Proceedings of the 3rd Conference of Glass Science and Technology (ESG), Würzburg, in: Glastechnische Berichte / Glass Science and Technology 68 C1 (1995) S. 59-66.
- /93/ Gribko, W.F., Satarin, W.I., Holodny, A.G. und Stschotkina, T.J.: Untersuchung der hydraulischen Aktivität von Gläsern der Melilith-Reihe. Silikattechnik 25 (1974) H. 7, S. 222-224.
- /94/ Olbrich, E.: Struktur und Reaktionsfähigkeit von Hüttensandglas. Dissertation, Technische Universität Clausthal (1999).
- /95/ Brand, J.: Zum Einfluss der Korngrößenverteilung von Hüttensand und Klinker auf die Eigenschaften von Hochofenzementen. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (1988).
- /96/ Müller-Pfeiffer, M.: Herstellung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen durch gemeinsames oder getrenntes Mahlen und Mischen. Dissertation, Technische Universität Clausthal (2000).
- /97/ Locher, C.: Zum Einfluß verschiedener Zumahlstoffe auf das Gefüge von erhärtendem Zementstein in Mörteln und Betonen. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (1988).
- /98/ Tomisawa, T. und Fujii, M.: Effects of high fineness and large amounts of ground granulated blast furnace slag on properties and microstructure of slag cements. Proceedings of the 5th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Milwaukee (1995) Bd. 2, S. 951-973.
- /99/ Goto, K., Kido, G., Kimura, T. und Saito, K.: On the proper portion and fineness of granulated slag in Portland-blastfurnace cement. Review of the 11th Meeting of the Cement Association of Japan (CAJ), Tokyo (1957) S. 36-37.
- /100/ Sakai, T. und Yamane, J.: Influences of the fineness of Portland cement clinker and blast-furnace slag and mixing ratio of clinker upon the strength of Portland blast-furnace slag cement cured at various temperatures. Review of the 11th Meeting of the Cement Association of Japan (CAJ), Tokyo (1957) S. 37-38.
- /101/ Saito, C. und Iwabuchi, T.: Effect of fineness of granulated slag and Portland cement clinker on the technical properties of Portland-blastfurnace cement. Review of the 11th Meeting of the Cement Association of Japan (CAJ), Tokyo (1957) S. 38-39.
- /102/ Blunk, G., Brand, J., Kollo, H. und Ludwig, U.: Zum Einfluß der Korngrößenverteilung von Hüttensand und Klinker auf die Eigenschaften von Hochofenzementen. Zement-Kalk-Gips 41 (1988) H. 12, S. 616-623.
- /103/ Schiller, B. und Ellerbrock, H.-G.: Mahlung und Eigenschaften von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen. Zement-Kalk-Gips 45 (1992) H. 7, S. 325-334.
- /104/ Ehrenberg, A. und Lang, E.: Weiterentwicklung von Hochofenzementen im Hinblick auf ihre Anfangsfestigkeit. Beton-Informationen 36 (1996) H. 1/2, S. 12-18.
- /105/ Ehrenberg, A.: Zur Optimierung der Korngrößenverteilung von hüttensandhaltigen Zementen. Dissertation, Technische Universität Clausthal (2001).

- /106/ Totani, Y., Saito, Y., Kageyama, N. und Tanaka, H.: The hydration of blast-furnace slag cement. Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Paris (1980), Bd. 2, S. III-95-III-98.
- /107/ Schwiete, H.-E. und Otto, P.: Einfluß der Granulationstemperatur und chemischen Zusammensetzung von Hochofenschlacke auf die Festigkeit von Hüttenzementen. Forschungsberichte des Landes NRW 2055. Westdeutscher Verlag, Köln (1969).
- /108/ Goto, S., Yoshii, T. und Daimon, M.: Effects of the thermal history on the hydraulic properties of slags. Cement and Concrete Research 15 (1985) H. 6, S. 964-968.
- /109/ Blondiau, L.: Influence d'allure de la granulation sur la qualité des laitiers utilisés en cimenterie. Silicates Industriels 16 (1951) H. 4, S. 105-109.
- /110/ Fierens, P. und Poswick, P.: Kinetic study on the hydration of synthetic slags. Silicates Industriels 42 (1977) H. 4-5, S. 235-245.
- /111/ Fierens, P., Poswick, P. und Verhaegen, J.P.: Influence du traitement thermique sur les caractéristiques des centres excités de constituants de laitiers des hauts fournaux. Silicates Industriels 40 (1975) H. 10, S. 253-258.
- /112/ Hoffmann, L.C. und Statton, W.O.: Structure in vitreous silicates as shown by low-angle scattering of X-rays. Nature 176 (1955) H. 4481, S. 561-562.
- /113/ Salmang, H. und Stoeßer von, K.: Einfluß der Wärmebehandlung von Gläsern auf ihre Dichte und chemische Widerstandsfähigkeit. Glastechnische Berichte 8 (1930) H. 8, S. 463-482.
- /114/ Götze, J.: Die Glassandlagerstätten von Haltern, Frechen, Weferlingen und Hohenbocka. Glas-Ingenieur (1991) H. 3, S. 44-52.
- /115/ Götze, J. und Blankenburg, H.J.: Zur Kathodolumineszenz von Achat – erste Ergebnisse. Aufschluß 45 (1994) H. 6, S. 305-312.
- /116/ Götze, J.: Kathodolumineszenz von Quarz – Grundlagen und Anwendungen in den Geowissenschaften. Aufschluß 47 (1996) H. 5, S. 215-223.
- /117/ Münch, U. und Götze, J.: Phasencharakterisierung von BFA. AbfallwirtschaftsJournal 6 (1994) H. 11, S. 772-781.
- /118/ Karakus, M. und Moore, R.E.: Cathodoluminescence (CL) microscopy application to refractories and slags. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering 1 (2002) H. 1, S. 11-29.
- /119/ Walther, H.B., Götze, J. und Wolf, D.: Phase characterisation of model slags. Beihefte zum European Journal of Mineralogy 7 (1995) H. 1, S. 260.
- /120/ Schröder, F.: Über die hydraulischen Eigenschaften von Hüttensanden und ihre Beurteilungsmethoden. Tonindustrie-Zeitung 85 (1961) H. 2/3, S. 39-44.
- /121/ Götze, J. und Magnus, M.: Quantitative determination of mineral abundance in geological samples using combined cathodoluminescence microscopy and image analysis. European Journal of Mineralogy 9 (1997) H. 6, S. 1207-1215.

- /122/ Götze, J.: Cathodoluminescence microscopy and spectroscopy in applied mineralogy. Freiburger Forschungshefte C485 (2000) Technische Universität Bergakademie Freiberg.
- /123/ Gaft, M., Reisfeld, R. und Panczer, G.: Luminescence spectroscopy of minerals and materials. Springer Verlag, Berlin (2005).
- /124/ Graupner, T., Rammlmair, D., Kempe, U. und Melcher, F.: Geochemistry and spectral cathodoluminescence of glass from an iron smelter and its weathering gels. Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy 18 (2006) H. 1, S. 50.
- /125/ Gucsik, A., Koeberl, C., Brandstätter, F., Libowitzky, E. und Zhang, M.: Infrared, Raman, and cathodoluminescence studies on impact glasses. Meteoritics and Planetary Science 39 (2004) H. 8, S. 1273-1285.
- /126/ DIN V ENV 196-4:1993: Prüfverfahren für Zement – Quantitative Bestimmung der Bestandteile.
- /127/ Catharin, P.: Über die quantitative Schlackenbestimmung in Mahlprodukten aus Portlandzement und Hochofenschlacke. Zement und Beton 8 (1957) S. 14-19.
- /128/ Catharin, P.: Die quantitative Bestimmung von Hüttensand in Zementen. Zement-Kalk-Gips 29 (1976) H. 2, S. 71-77.
- /129/ DIN 1164-31:1990: Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement. Zement – Bestimmung des Hüttensandanteils von Eisenportland- und Hochofenzement und des Traßanteils von Traßzement.
- /130/ Merkblatt zur Bestimmung des Hüttensandgehalts von Eisenportland- und Hochofenzementen nach DIN 1164 (Fassung Februar 1975). Zement-Kalk-Gips 28 (1975) H. 5, S. 214-216.
- /131/ Sylla, H.-M. und Sybertz, F.: Bestimmung des Hüttensandanteils in Portlandhütten- und Hochofenzementen. ZKG International 49 (1996) H. 2, S. 108-113.
- /132/ Vaupel, H.: Quantitative röntgendiffraktometrische Phasenanalyse an Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen. ZKG International 54 (2001) H. 9, S. 514-521.
- /133/ BS 6699:1992: Specification for ground granulated blastfurnace slag for use with Portland cement.
- /134/ Vaupel, H.: Röntgendiffraktometrische Bestimmung des Glasanteils in Hüttenzementen. ZKG International 55 (2002) H. 6, S. 96-101.
- /135/ Westphal, T., Walenta, G., Gimenez, M., Bermejo, E., Füllmann, T., Scrivener, K. und Pöllmann, H.: Characterisation of cementitious materials. International Cement Review (2002) H. 7, S. 51-54.
- /136/ Goswami, G., Panigrahy, P.K. und Panda, J.D.: Estimation of blastfurnace slag in blended cement by X-ray diffractometry. Advances in Cement Research 8 (1996) H. 30, S. 67-71.

- /137/ Creagh, D.C. und Hubbel, J.H.: X-ray absorption (or attenuation) coefficients. International Tables for Crystallography, 3rd ed., Volume C: Mathematical, physical and chemical tables (2004) S. 220-229.
- /138/ Alexander, L. und Klug, H.P.: Basic aspects of X-ray absorption in quantitative diffraction analysis of powder mixtures. Analytical Chemistry 20 (1948) H. 10, S. 886-889.
- /139/ Roode van, M., Douglas, E., Hemmings, R.T. und Buck, A.D.: X-ray diffraction measurement of glass content in fly ashes and slags. Cement and Concrete Research 17 (1987) H. 2, S. 183-197. Reply and discussion: Cement and Concrete Research 18 (1988) H. 1, S. 147-150.
- /140/ Rietveld, H.M.: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Crystallography 2 (1969) H. 2, S. 65-71.
- /141/ Winburn, R.S., Grier, D.G., McCarthy, G.J. and Peterson, R.B.: Rietveld quantitative X-ray diffraction analysis of NIST fly ash standard reference materials. Powder Diffraction 15 (2003) H. 3, S. 163-172.
- /142/ Torre de la, A.G., Bruque, S. und Aranda, M.A.G.: Rietveld quantitative amorphous content analysis. Journal of Applied Crystallography 34 (2001) H. 2, S. 196-202.
- /143/ Pitschke, W., Mattern, N. und Hermann, H.: Incorporation of microabsorption corrections into Rietveld analysis. Powder Diffraction 8 (1993) H. 4, S. 223-228.
- /144/ Brindley, G.W.: The effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods. Philosophical Magazine 36 (1945) S. 347-369.
- /145/ Winburn, R.S., Lerach, S.L., Jarabek, B.R., Wisdom, M.A., Grier, D.G. und McCarthy, G.J.: Quantitative XRD analysis of coal combustion by-products by the Rietveld method – Testing with standard mixtures. Advances in X-Ray Analysis 42 (2000) S. 387-396.
- /146/ Walenta, G., Füllmann, T., Westphal, T. und Pöllmann, H.: Process and apparatus for the x-ray diffraction characterisation of a material with amorphous phase. European Patent Application EP 1 260 812 A1 (2002).
- /147/ Nutzung von Hüttensand und Flugasche als Klinkersubstitut mit dem Ziel der Vermeidung von Emissionslasten. Schlussbericht zum Forschungsprojekt Nr. 01 RK 9651 / 7 im Rahmen des Sonderforschungsbereichs „Produktionsintegrierter Umweltschutz“ (PIUS) des Bundesforschungsministeriums (2003).
- /148/ DIN EN 196-3:2005: Prüfverfahren für Zement – Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit.
- /149/ Sprung, S.: Einfluß der Mühlenatmosphäre auf das Erstarren und die Festigkeit von Zement. Zement-Kalk-Gips 27 (1974) H. 5, S. 259-267.
- /150/ Sprung, S.: Einfluß der Lagerungsbedingungen auf die Zementeigenschaften. Zement-Kalk-Gips 31 (1978) H. 6, S. 305-309.
- /151/ DIN EN 196-1:2005: Prüfverfahren für Zement – Bestimmung der Festigkeit.

- /152/ Locher, F.W., Sprung, S. und Korf, P.: Der Einfluß der Korngrößenverteilung auf die Festigkeit von Portlandzement. Zement-Kalk-Gips 26 (1973) H. 8, S. 349-355.
- /153/ Drissen, P.: Glasgehaltsbestimmung von Hüttensand. Zement-Kalk-Gips 47 (1994) H. 11, S. 658-661.
- /154/ Gräf, H.: Über die Porosität und die Durchlässigkeit von Zementstein, Mörtel und Beton und ihren Einfluß auf Gebrauchseigenschaften von Beton. Dissertation, Universität-Gesamthochschule Essen (1988).
- /155/ Kelley, K.K.: Heats and free energies of formation of anhydrous silicates. United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Report of Investigations 5901 (1962).
- /156/ Pankratz, L.B. und Kelley, K.K.: High-temperature heat contents and entropies of akermanite, cordierite, gehlenite, and merwinite. United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Report of Investigations 6555 (1964).
- /157/ Swainson, I.P., Dove, M.T., Schmahl, W.W. und Putnis, A.: Neutron powder diffraction study of the Åkermanite-Gehlenite solid solution series. Physics and Chemistry of Minerals 19 (1992) H. 3, S. 185-195.
- /158/ Moore, P.B. und Araki, T.: Atomic arrangement of merwinite, $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$, an unusual dense-packed structure of geophysical interest. American Mineralogist 57 (1972) H. 9/10, S. 1355-1374.
- /159/ Moore, P.B.: Bracelets and pinwheels: A topological-geometrical approach to the calcium orthosilicate and alkali sulphate structures. American Mineralogist 58 (1973) H. 1/2, S. 32-42.
- /160/ Moseley, D. und Glasser, F.P.: Properties and composition of bredigite-structured phases. Journal of Materials Science 17 (1982) H. 9, S. 2736-2740.
- /161/ Le Bail, A., Duroy, H. und Fourquet, J.L.: Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction. Materials Research Bulletin 23 (1988) H. 3, S. 447-452.

9 Anhang

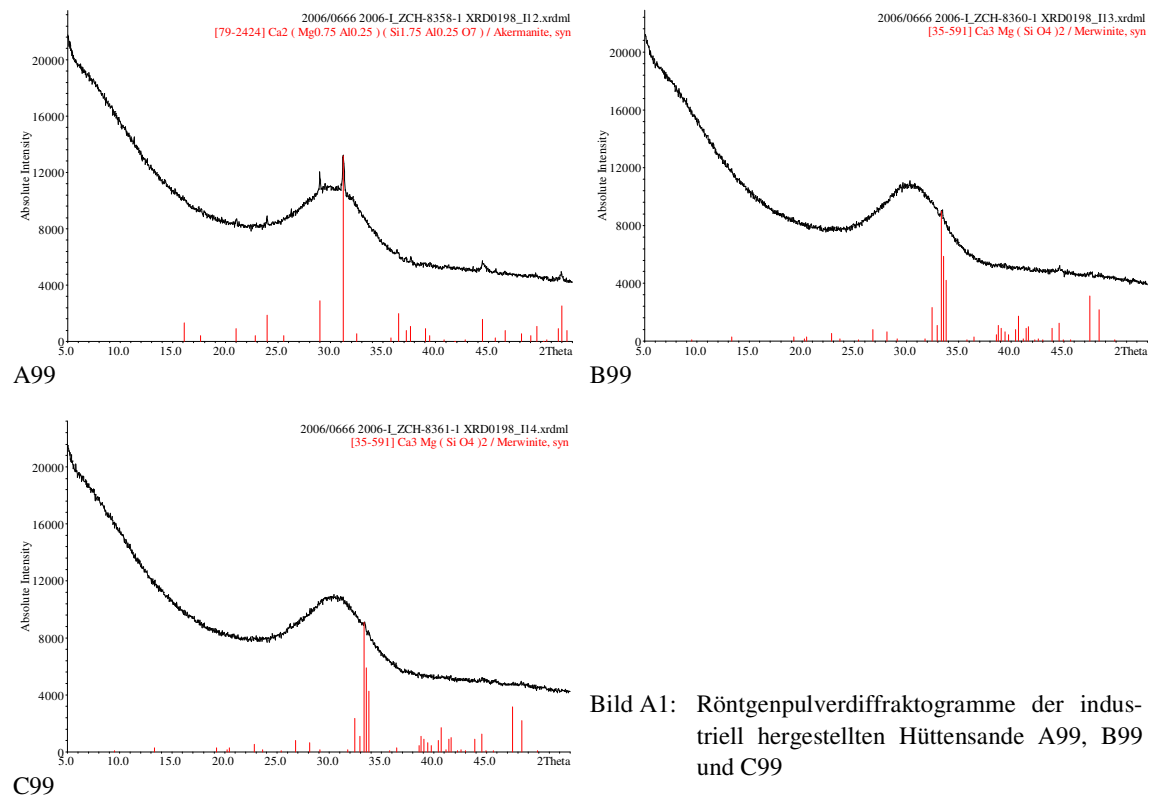
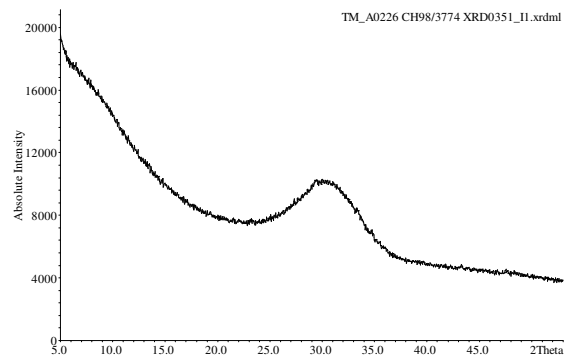
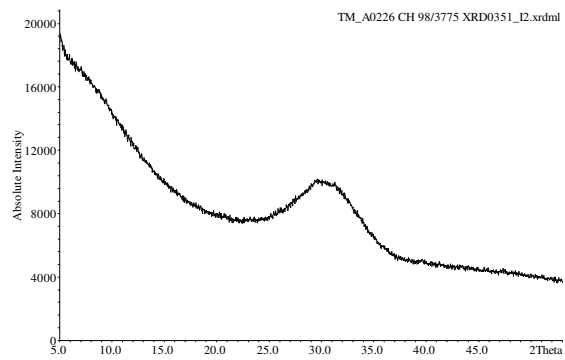


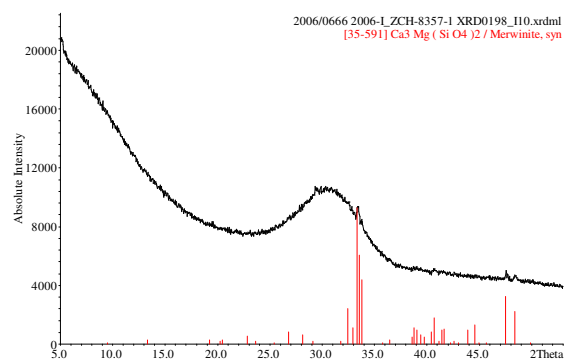
Bild A1: Röntgenpulverdiffraktogramme der industriell hergestellten Hüttensande A99, B99 und C99



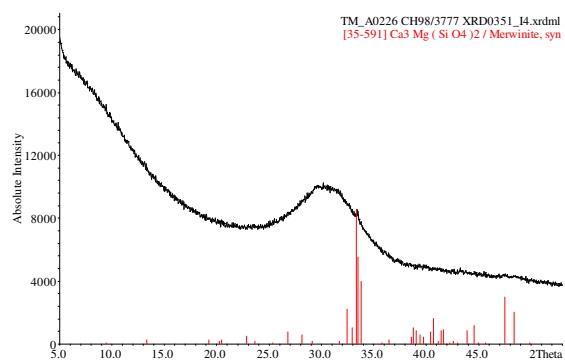
P0



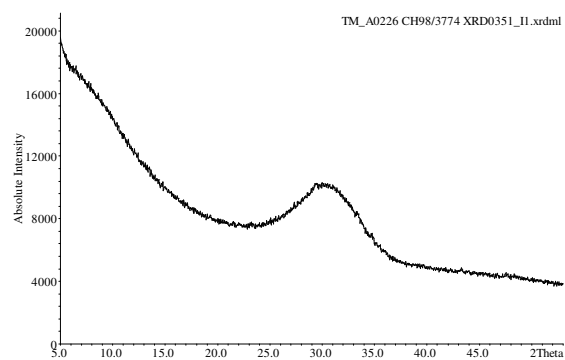
P1



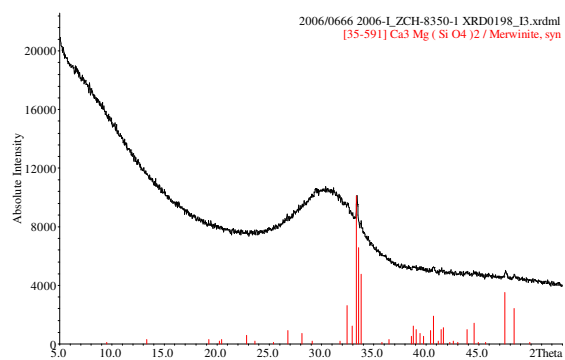
P2



P3

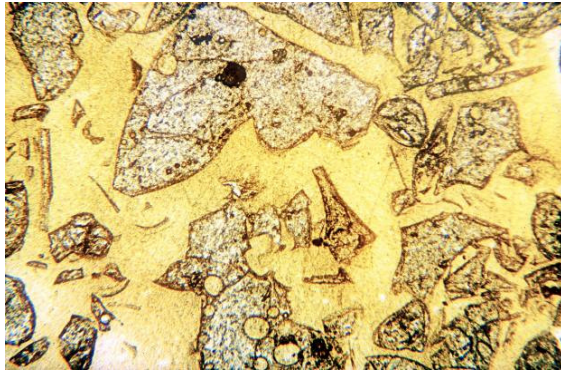


P4

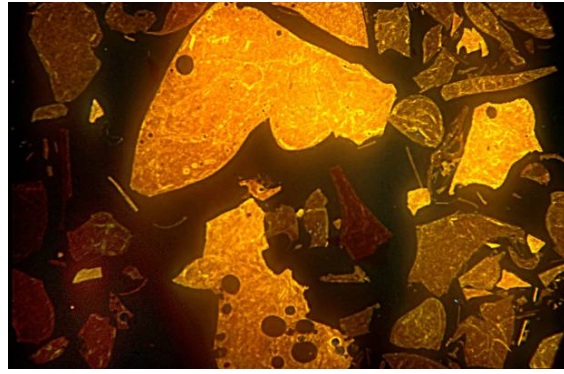


P6

Bild A2: Röntgenpulverdiffraktogramme der industriell hergestellten Hüttensande P0 bis P6



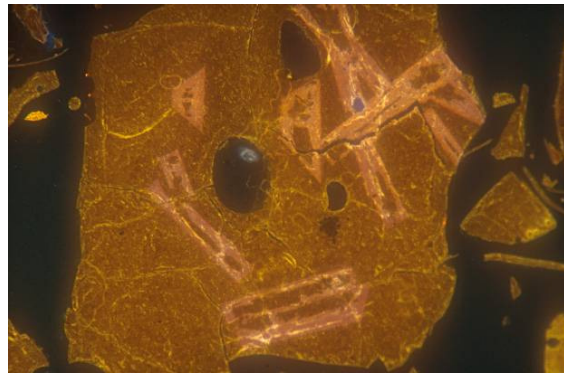
Lichtmikroskop, Durchlicht



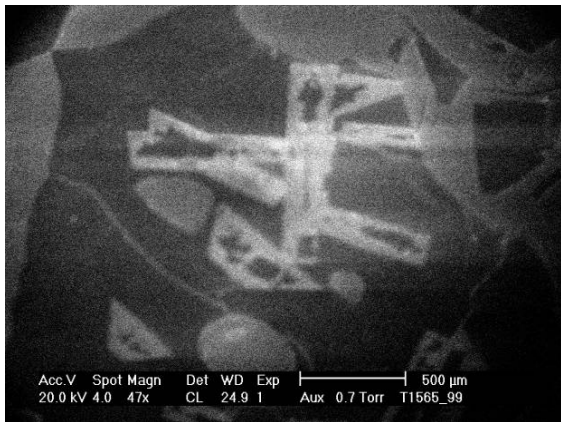
Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz



Lichtmikroskop, Durchlicht

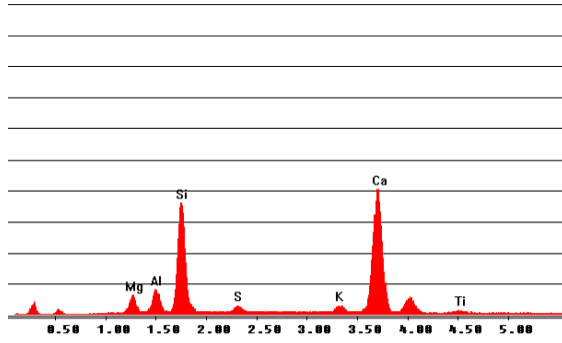


Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

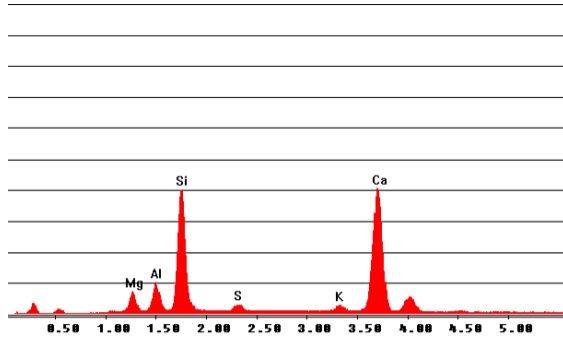


Rasterelektronenmikroskop, Kathodolumineszenz

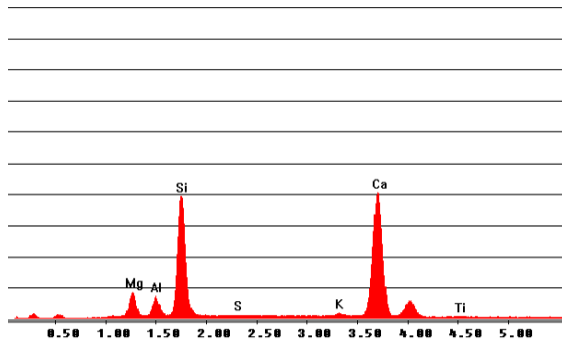
Bild A3: Mikroskopische Aufnahmen des industriell hergestellten Hüttensands A99 im Dünnschliff



EDX-Spektrum, hellbraun lumineszierendes Glas

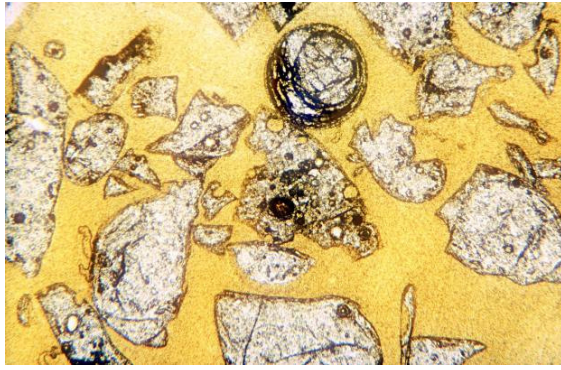


EDX-Spektrum, dunkelbraun lumineszierendes Glas

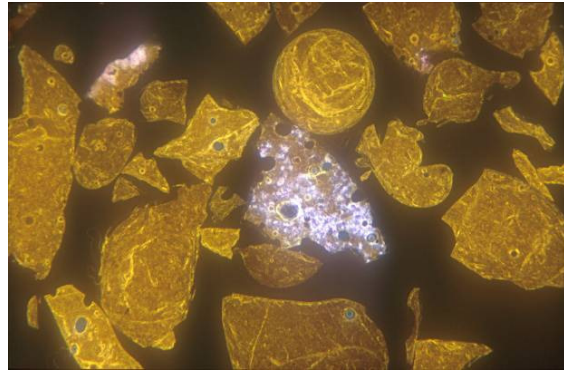


EDX-Spektrum, Åkermanit-Kristall

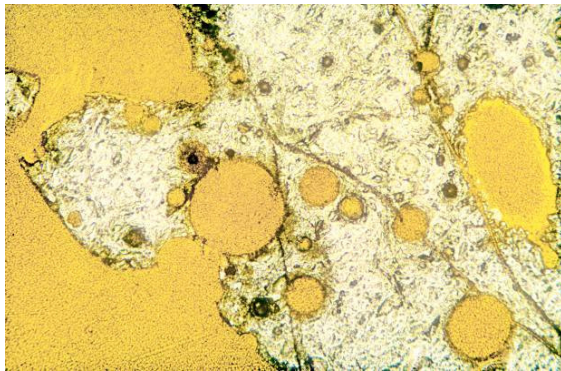
Bild A4: EDX-Spektren zur rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme des industriell hergestellten Hüttensands A99 im Dünnschliff aus Bild A3



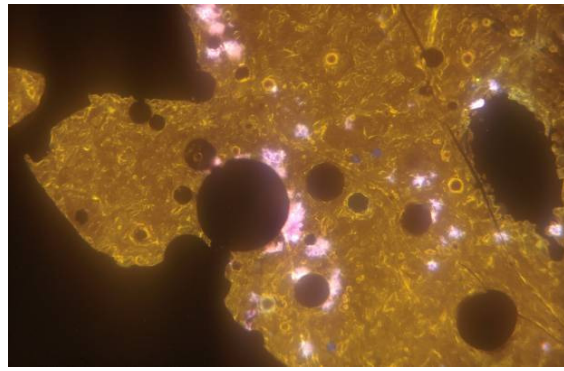
Lichtmikroskop, Durchlicht



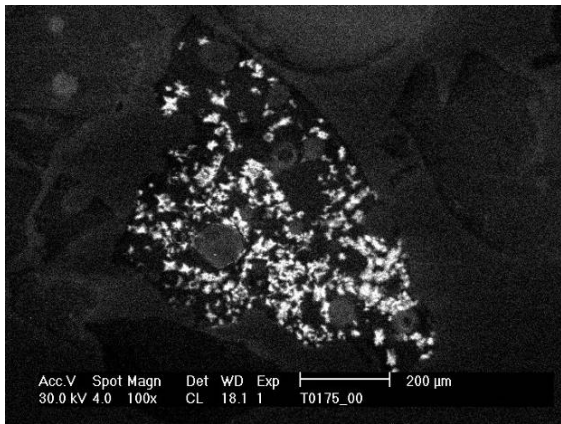
Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz



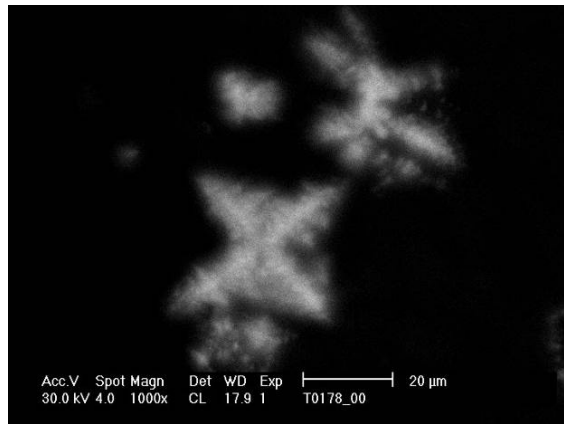
Lichtmikroskop, Durchlicht



Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

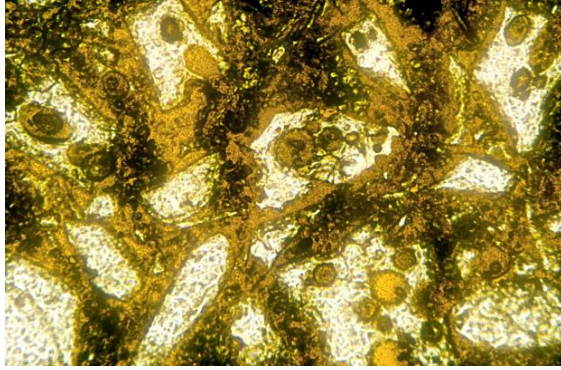


Rasterelektronenmikroskop, Kathodolumineszenz

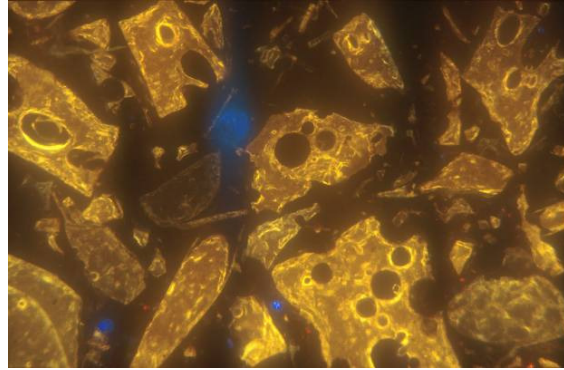


Rasterelektronenmikroskop, Kathodolumineszenz

Bild A5: Mikroskopische Aufnahmen des industriell hergestellten Hüttensands B99 im Dünnschliff

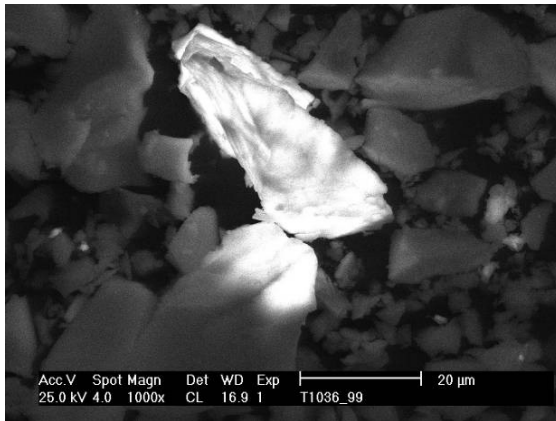


Lichtmikroskop, Durchlicht

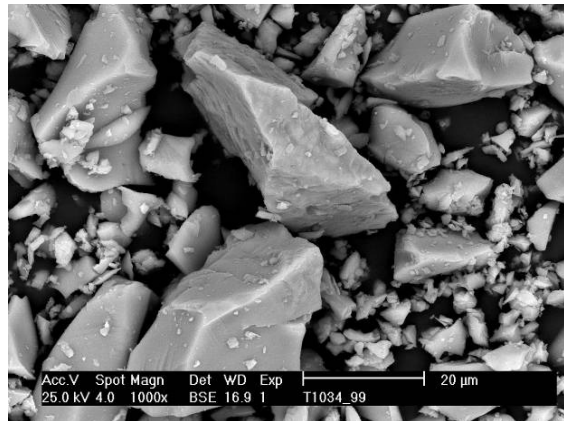


Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

Bild A6: Mikroskopische Aufnahmen des industriell hergestellten Hüttensands C99 im Dünnschliff



Kathodolumineszenzbild



Rückstreuelektronenbild

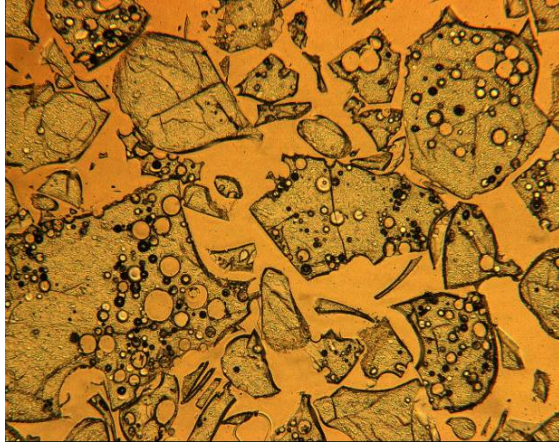


Rückstreuelektronenbild

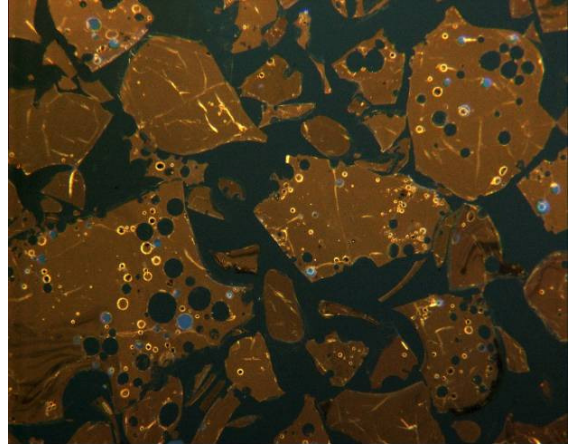


Rückstreuelektronenbild

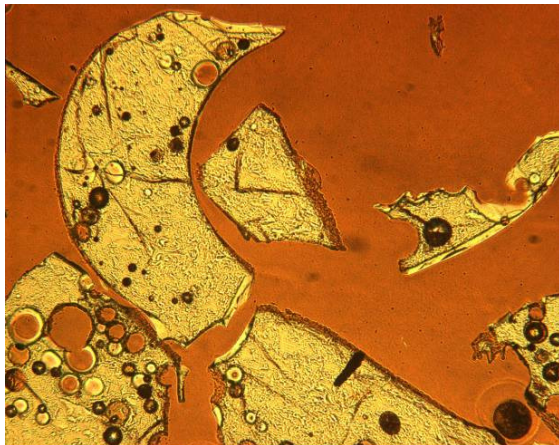
Bild A7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von ungeschliffenen Kornoberflächen des industriell hergestellten Hüttensands P2



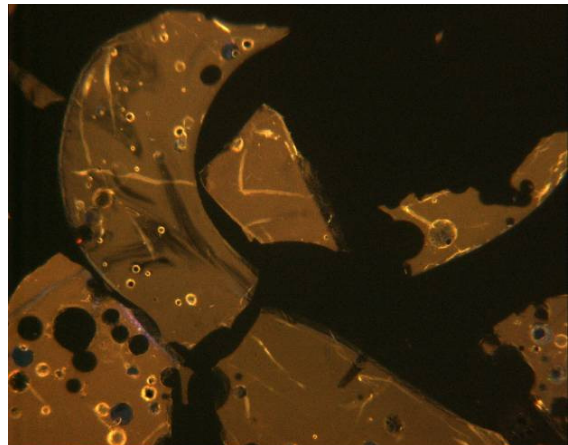
Lichtmikroskop, Durchlicht



Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

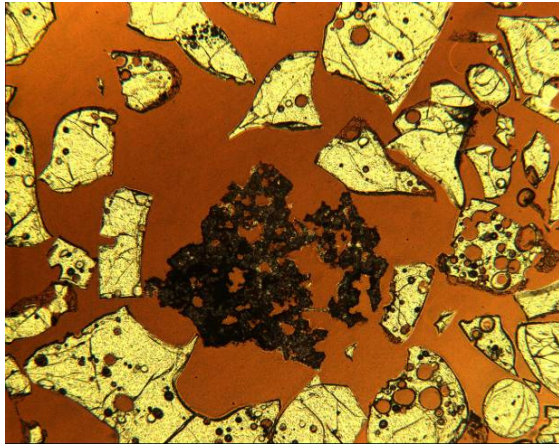


Lichtmikroskop, Durchlicht

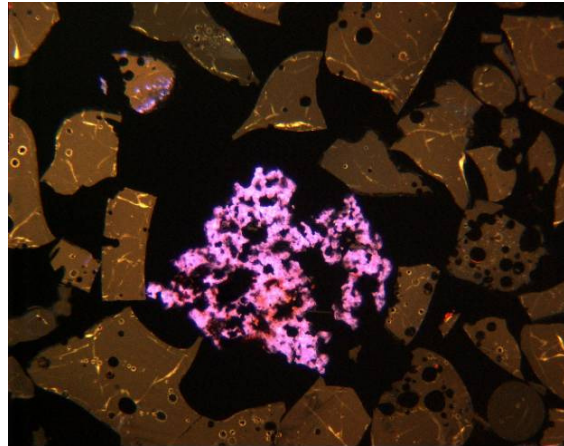


Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

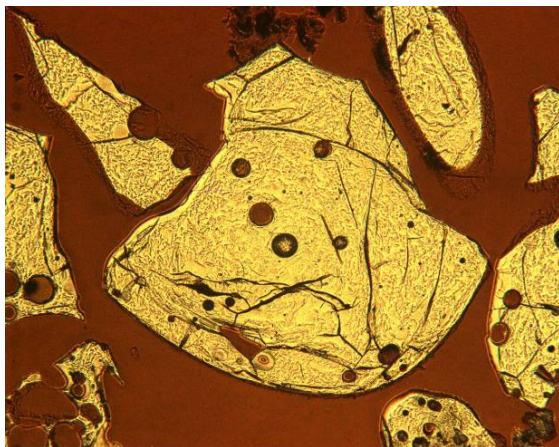
Bild A8: Mikroskopische Aufnahmen des industriell hergestellten Hüttensands P4 im Dünnschliff



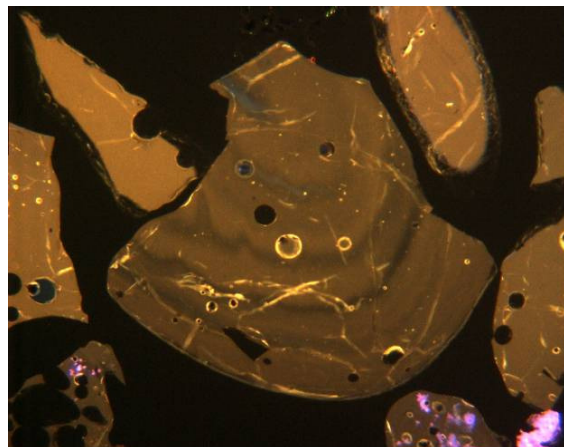
Lichtmikroskop, Durchlicht



Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

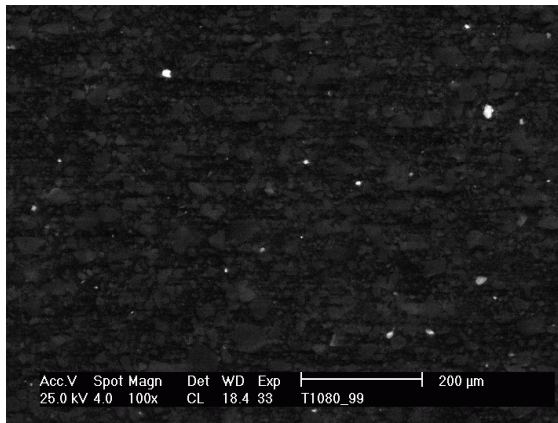


Lichtmikroskop, Durchlicht

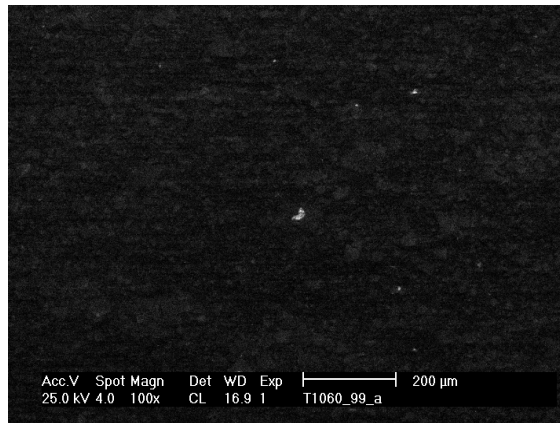


Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

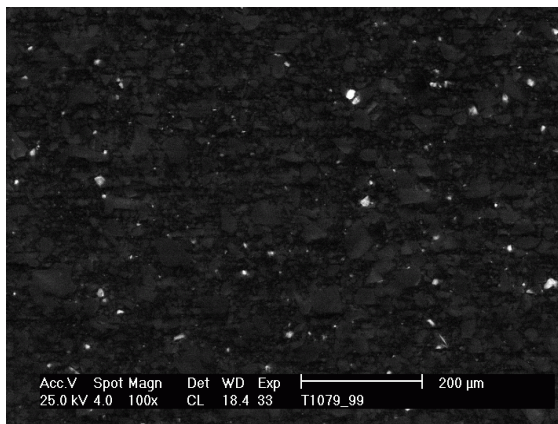
Bild A9: Mikroskopische Aufnahmen des industriell hergestellten Hüttensands P6 im Dünnschliff



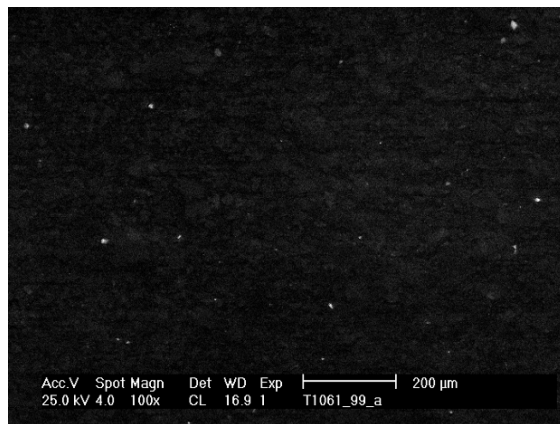
P0, Kathodolumineszenz-Detektor



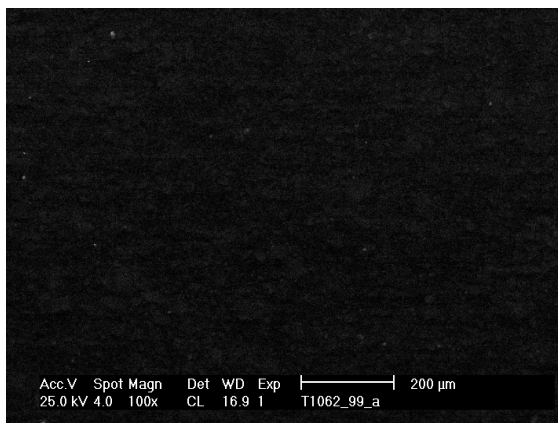
P1, Kathodolumineszenz-Detektor



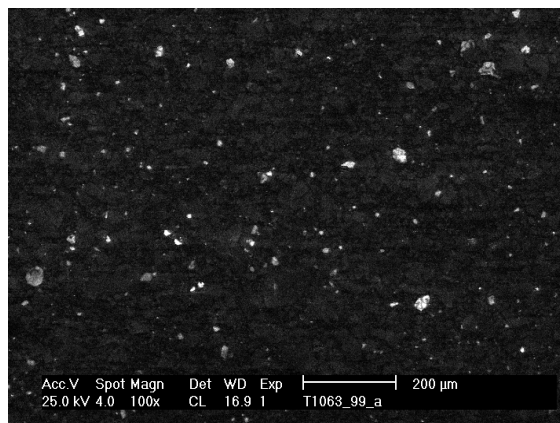
P2, Kathodolumineszenz-Detektor



P3, Kathodolumineszenz-Detektor

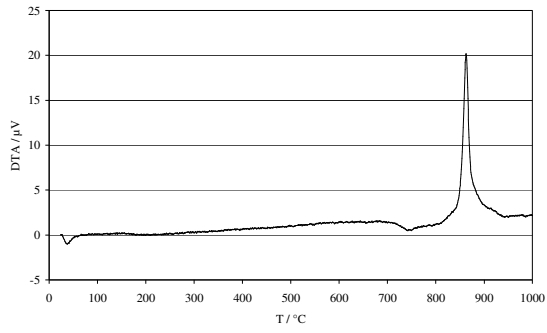


P4, Kathodolumineszenz-Detektor

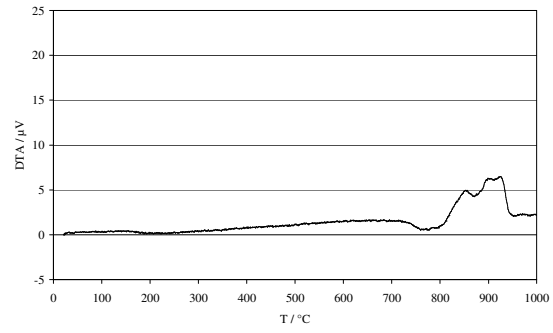


P6, Kathodolumineszenz-Detektor

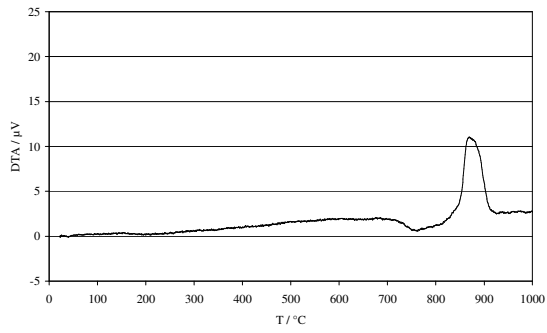
Bild A10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Streupräparaten der industriell hergestellten Hütensande P0 bis P6



A99

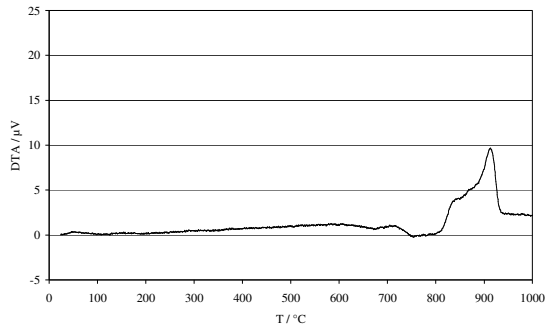


B99

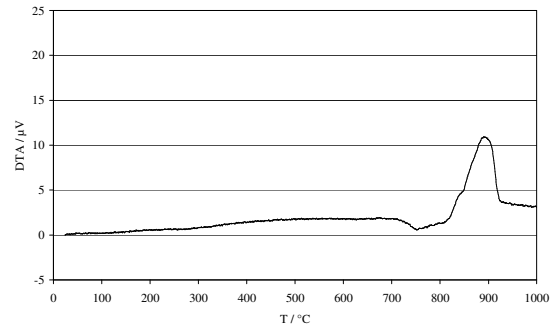


C99

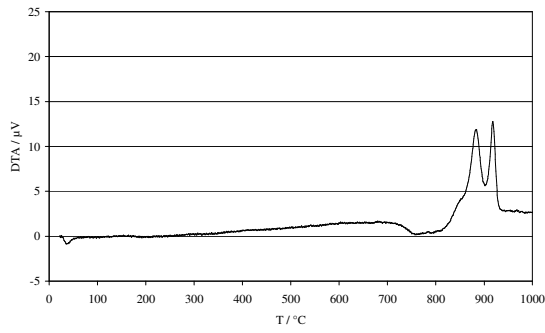
Bild A11: DTA-Kurven der industriell hergestellten Hüttensande A99, B99 und C99



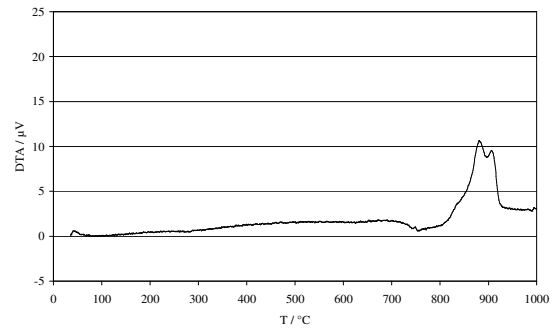
P0



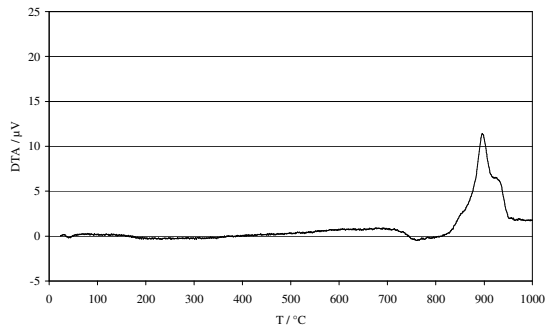
P1



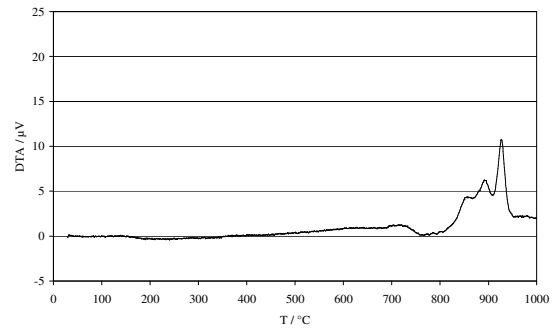
P2



P3

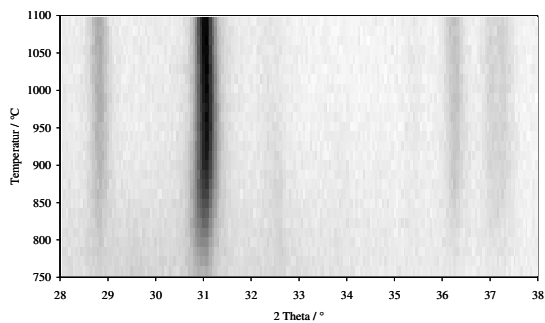


P4

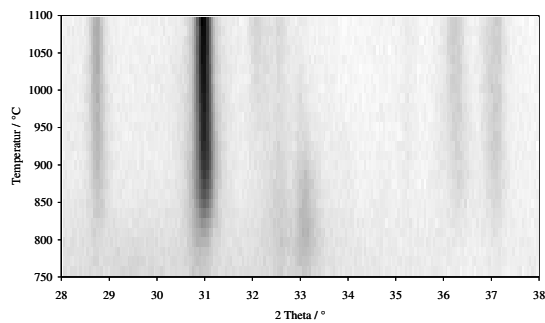


P6

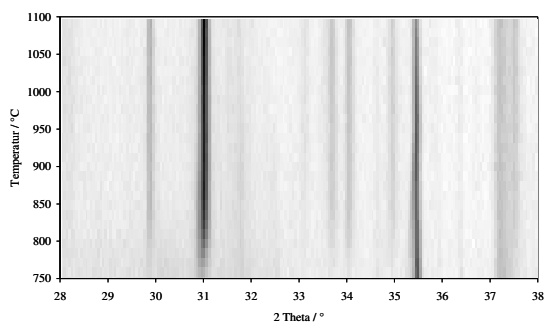
Bild A12: DTA-Kurven der industriell hergestellten Hüttensande P0 bis P6



A99

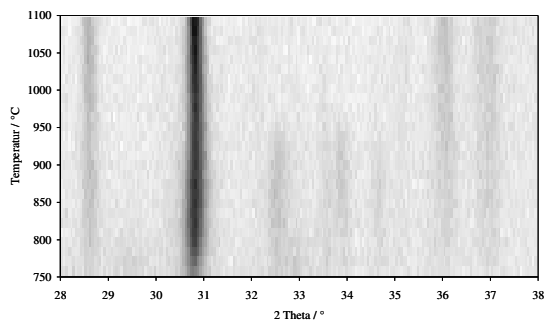


B99

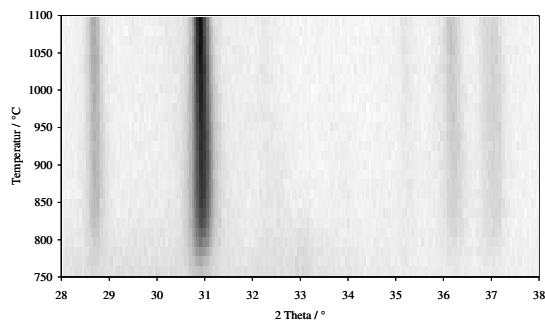


C99

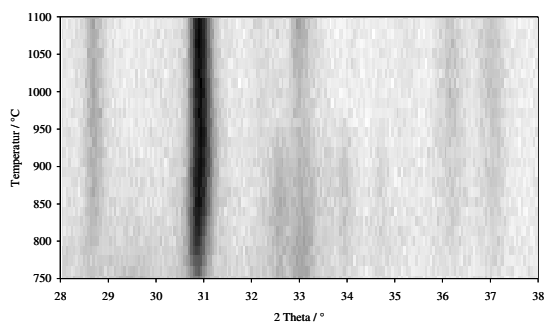
Bild A13: Hochtemperatur-Röntgendiffraktogramme der industriell hergestellten Hüttensande A99, B99 und C99 (2-dimensionale Draufsicht)



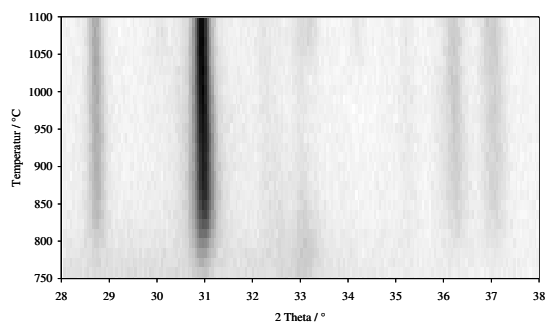
P0



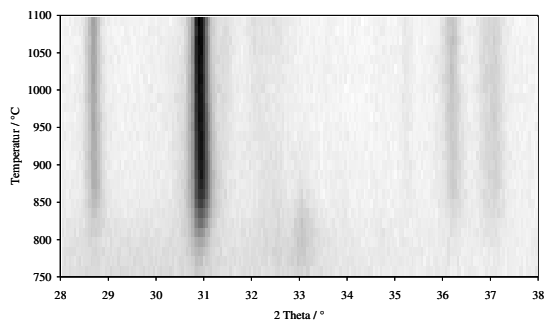
P1



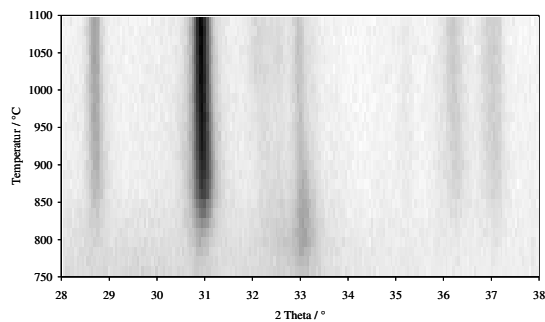
P2



P3



P4



P6

Bild A14: Hochtemperatur-Röntgendiffraktogramme der industriell hergestellten Hüttensande P0 bis P6 (2-dimensionale Draufsicht)

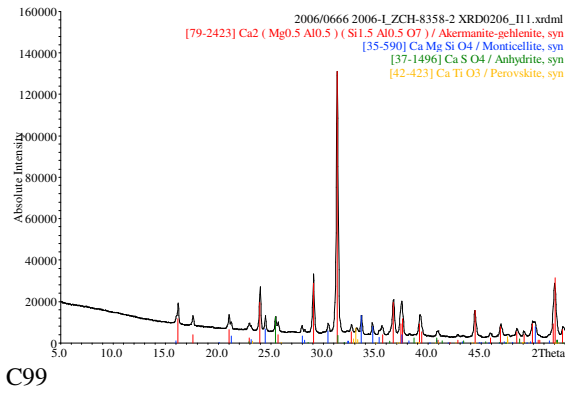
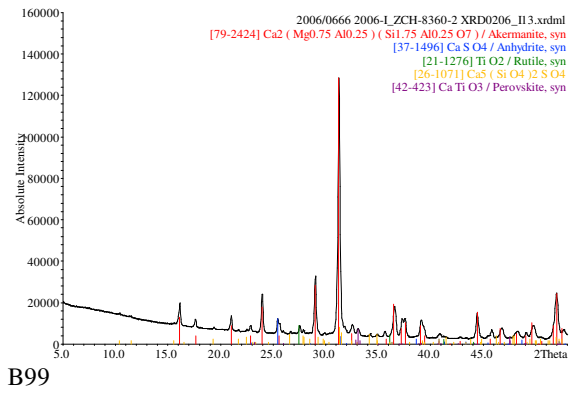
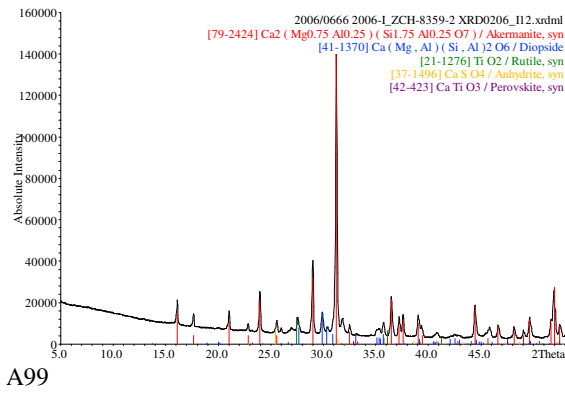


Bild A15: Röntgenpulverdiffraktogramme der industriell hergestellten Hüttensande A99, B99 und C99 nach Temperung bei 1000 °C (20 h)

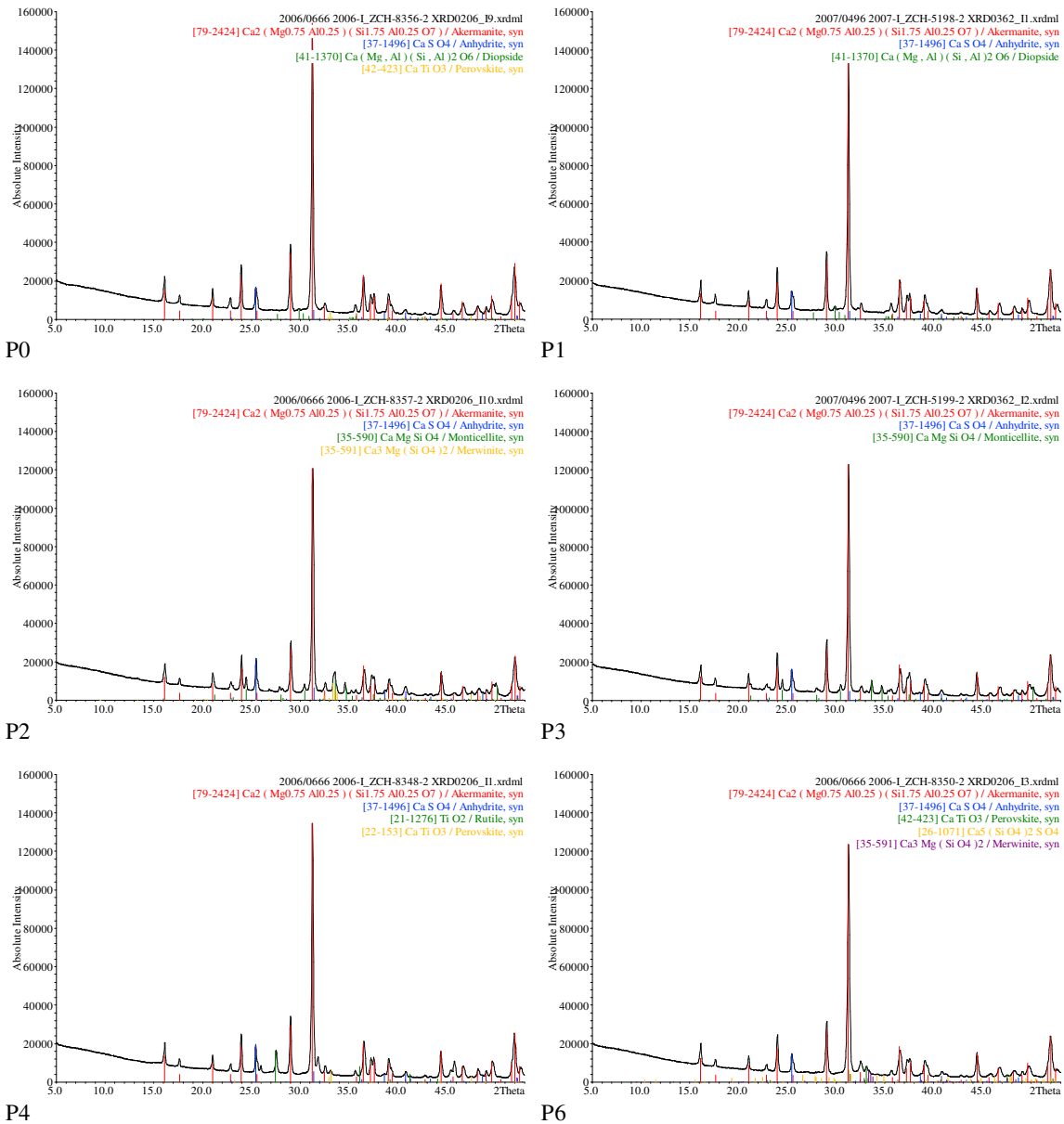
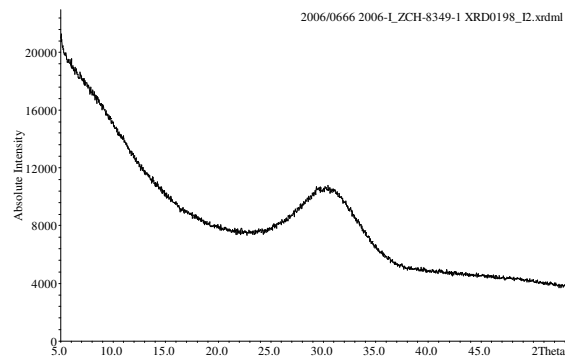
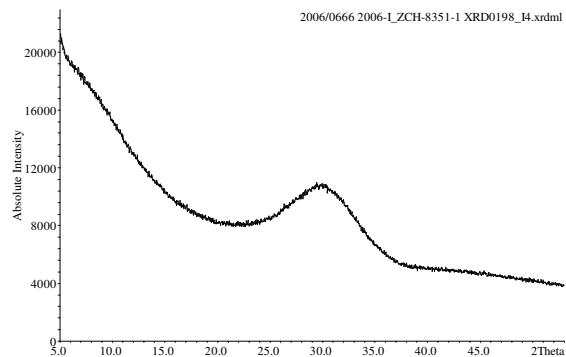


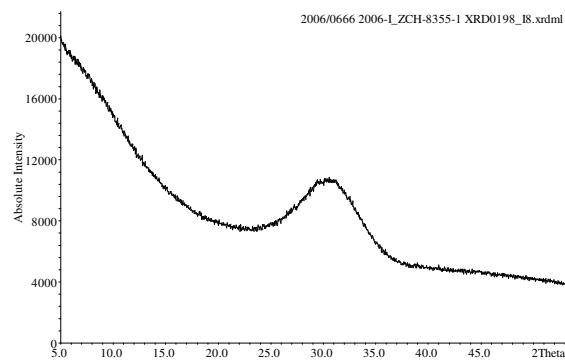
Bild A16: Röntgenpulverdiffraktogramme der industriell hergestellten Hüttensande P0 bis P6 nach Temperung bei 1000 °C (20 h)



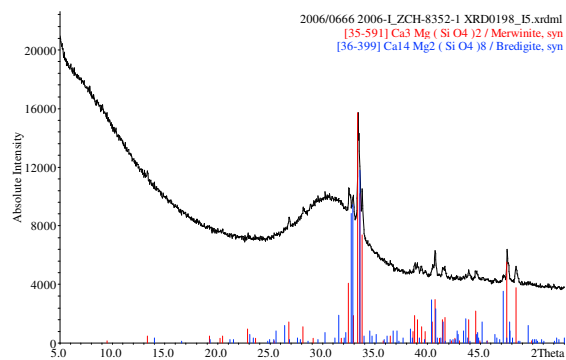
P4u



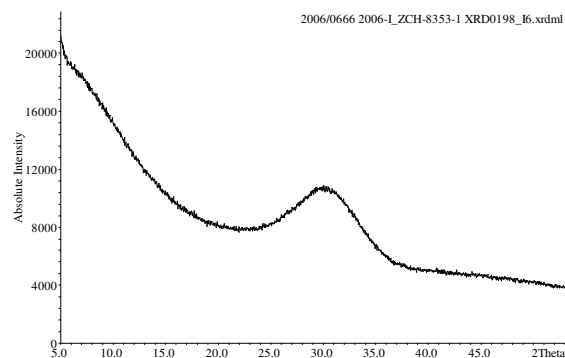
W48



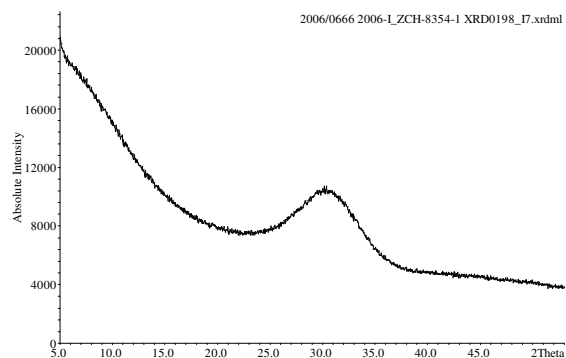
W50



W51

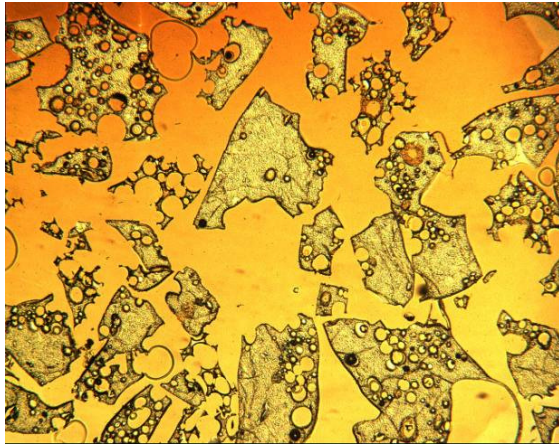


W53

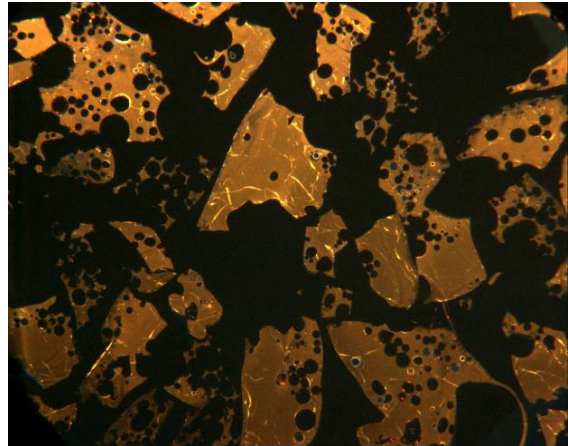


W56

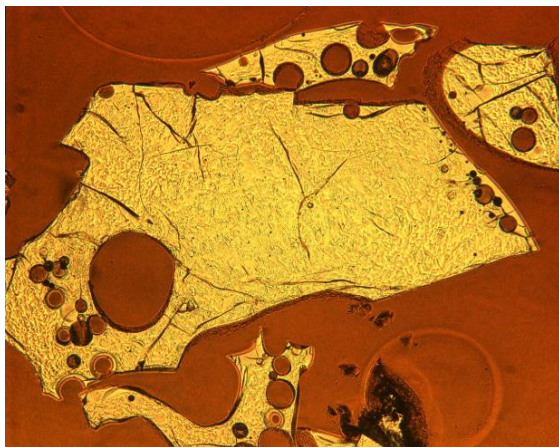
Bild A17: Röntgenpulverdiffraktogramme der laborgranulierten Hüttensande P4u, W48, W50, W51, W53 und W56



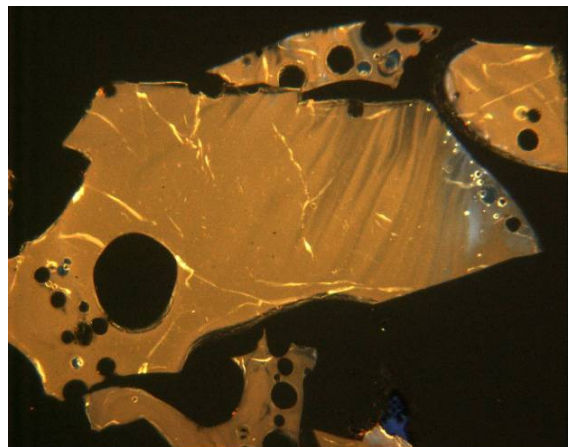
Lichtmikroskop, Durchlicht



Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

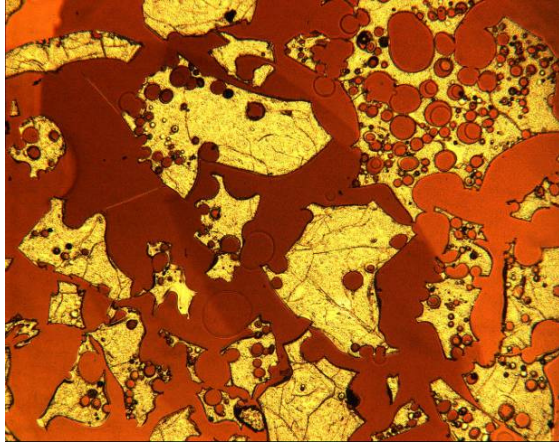


Lichtmikroskop, Durchlicht

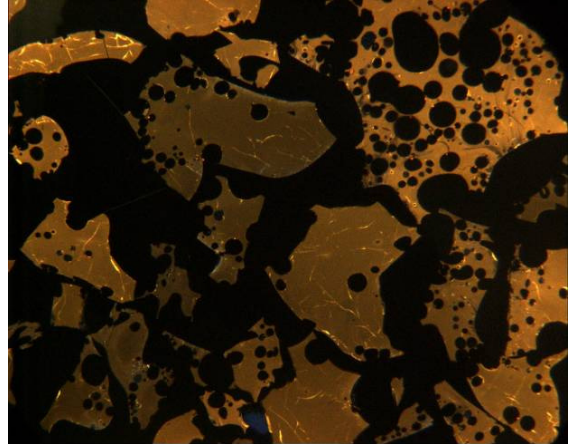


Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

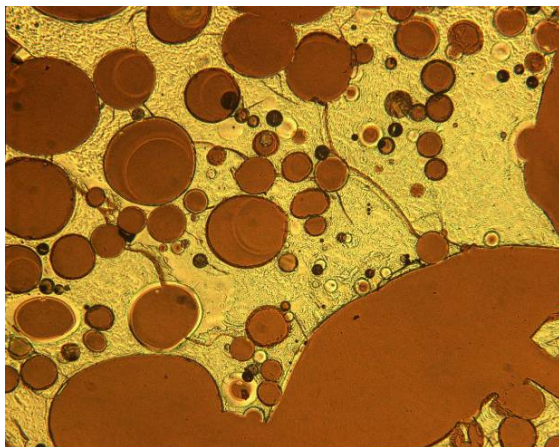
Bild A18: Mikroskopische Aufnahmen des laborgranulierten Hüttensands P4u im Dünnschliff



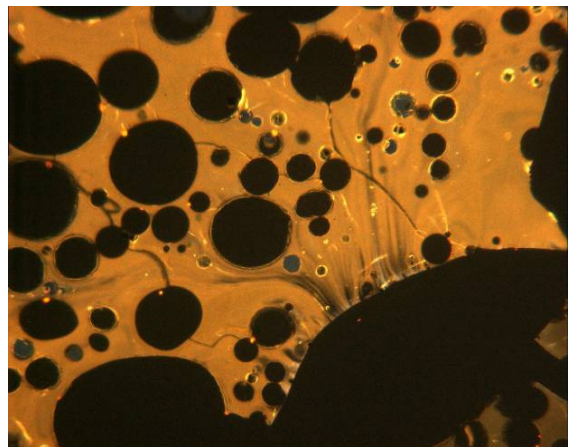
Lichtmikroskop, Durchlicht



Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

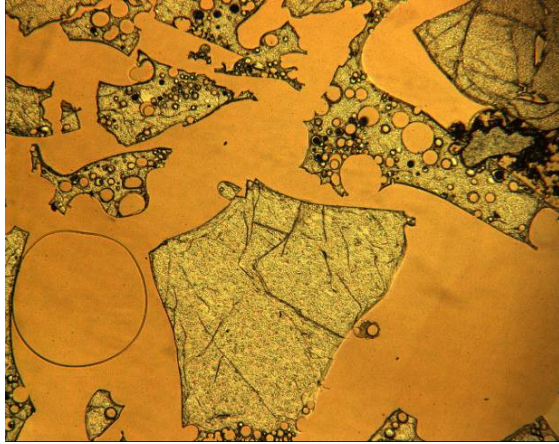


Lichtmikroskop, Durchlicht

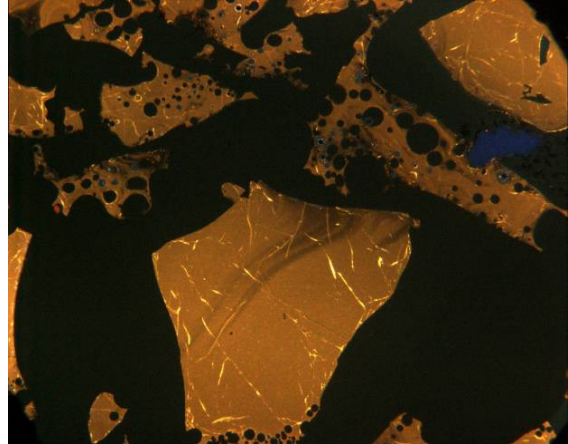


Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

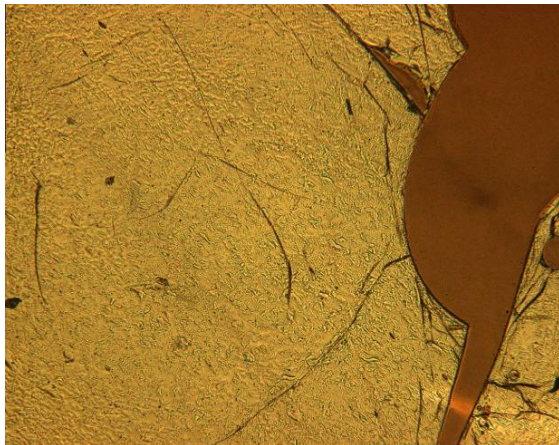
Bild A19: Mikroskopische Aufnahmen des laborgranulierten Hüttensands W48 im Dünnschliff



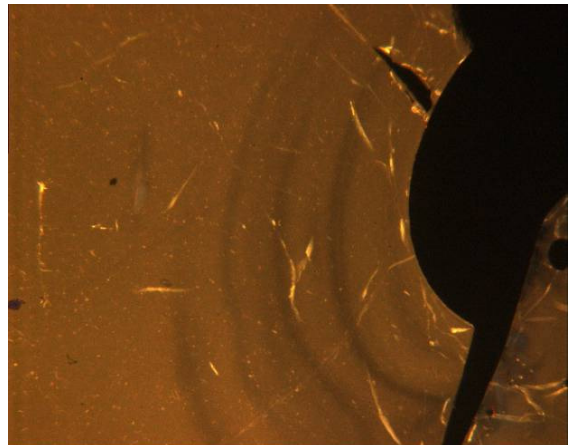
Lichtmikroskop, Durchlicht



Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

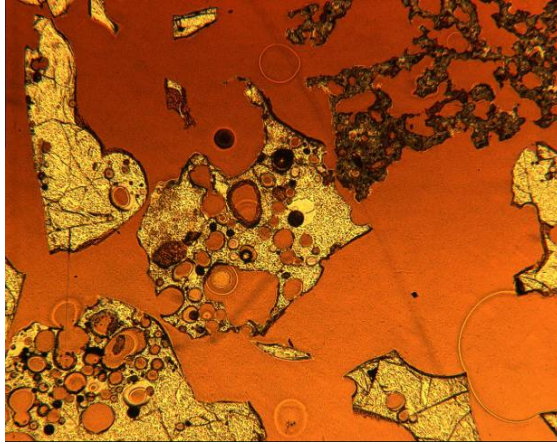


Lichtmikroskop, Durchlicht

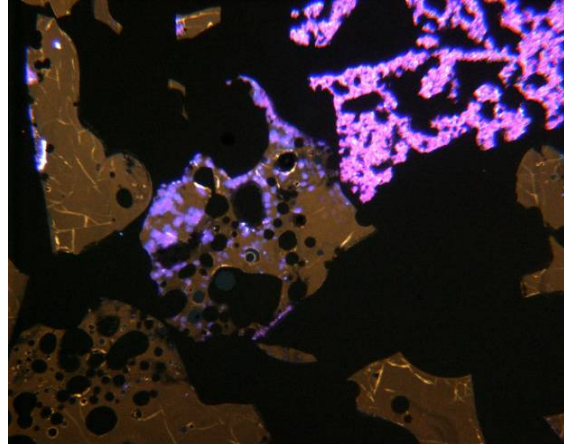


Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

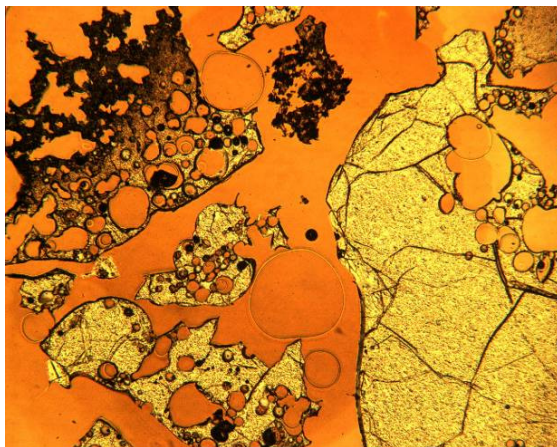
Bild A20: Mikroskopische Aufnahmen des laborgranulierten Hüttensands W50 im Dünnschliff



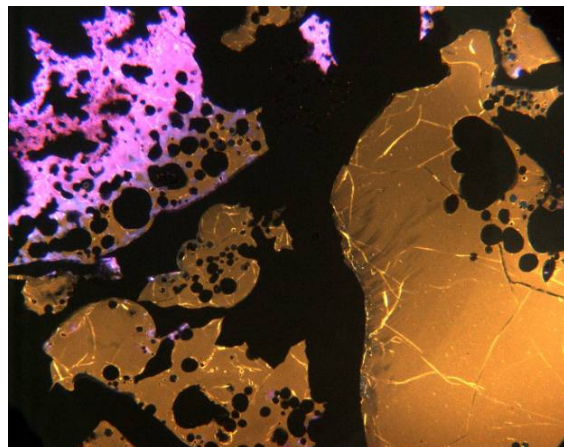
Lichtmikroskop, Durchlicht



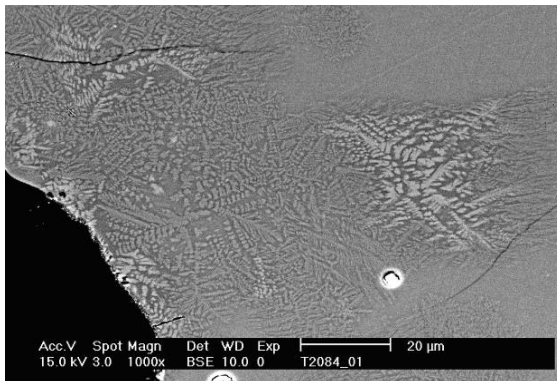
Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz



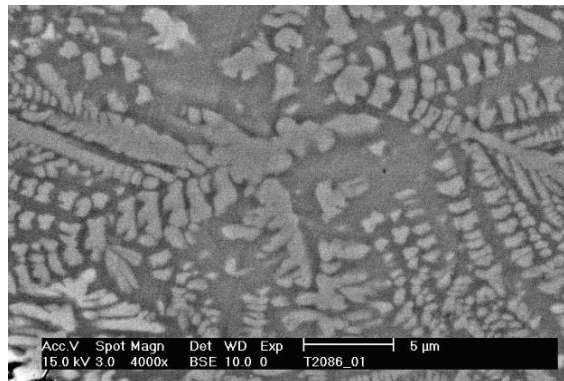
Lichtmikroskop, Durchlicht



Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz



Rasterelektronenmikroskop, Rückstreuelektronenbild



Rasterelektronenmikroskop, Rückstreuelektronenbild

Bild A21: Mikroskopische Aufnahmen des laborgranulierten Hüttensands W51 im Dünnschliff

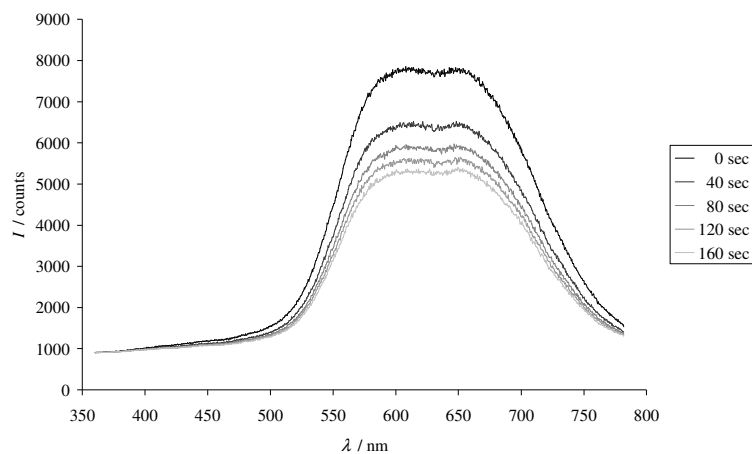


Bild A22: Zeitabhängige spektrale Intensitätsverteilung der braunen Glas-Lumineszenz im Hüttensand W51

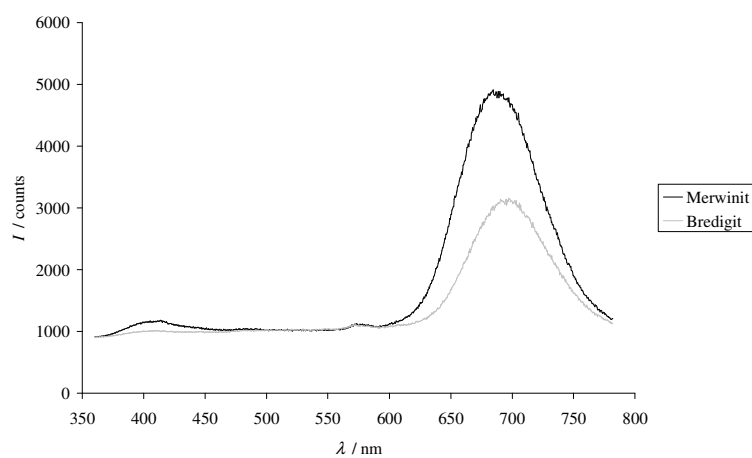
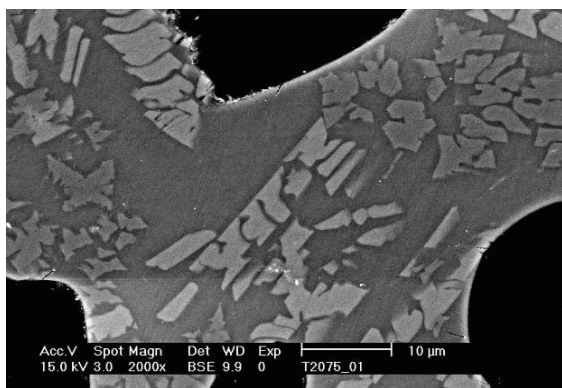
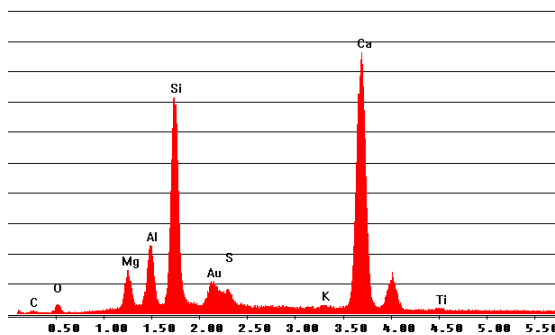


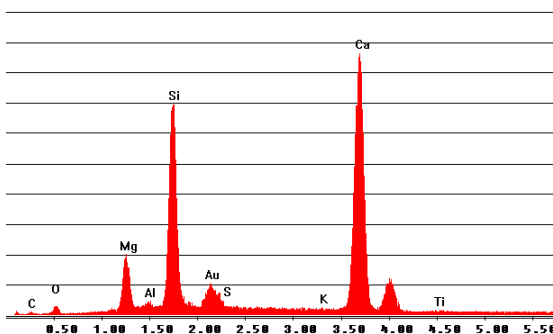
Bild A23: Spektren der Kristall-Lumineszenzen im Hüttensand W51



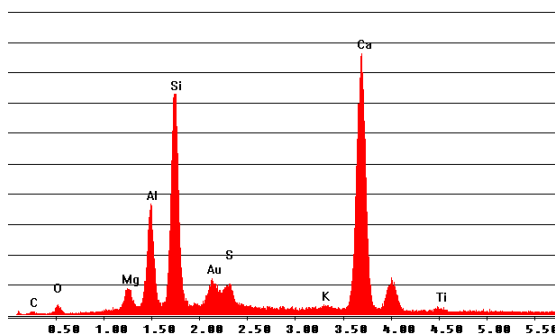
Rückstreuelektrenbild



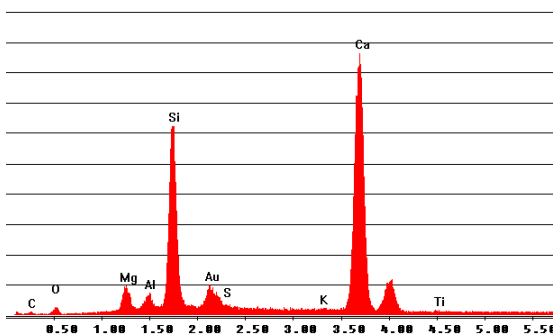
EDX-Spektrum, ungestörtes Glas



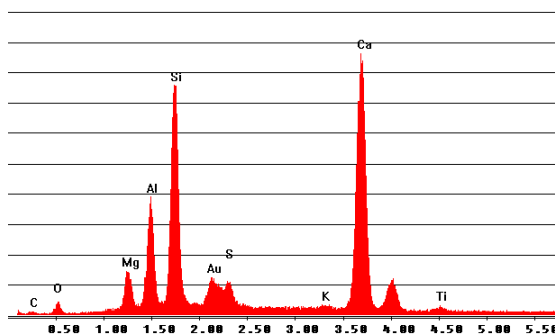
EDX-Spektrum, Merwinite-Kristalle (dunkel)



EDX-Spektrum, Restglas um Merwinite-Kristalle

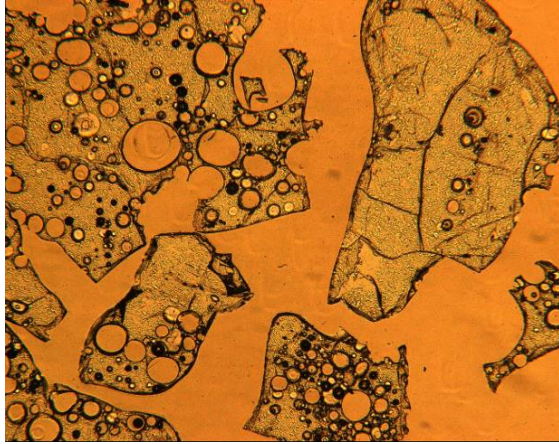


EDX-Spektrum, Bredigite-Kristalle (hell)

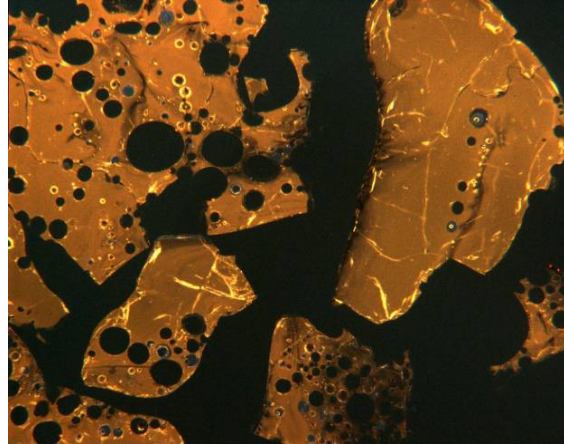


EDX-Spektrum, Restglas um Bredigite-Kristalle

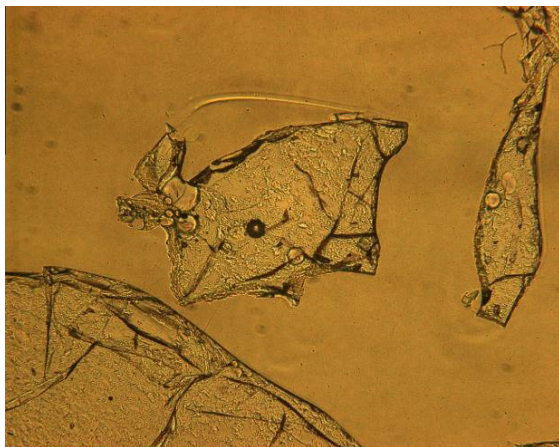
Bild A24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des laborgranulierten Hüttensands W51 im Anschliff



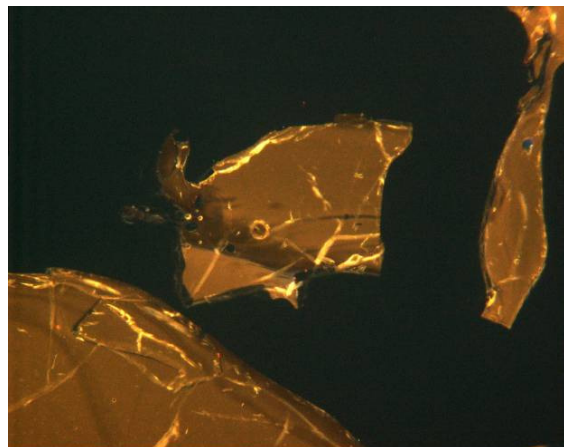
Lichtmikroskop, Durchlicht



Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

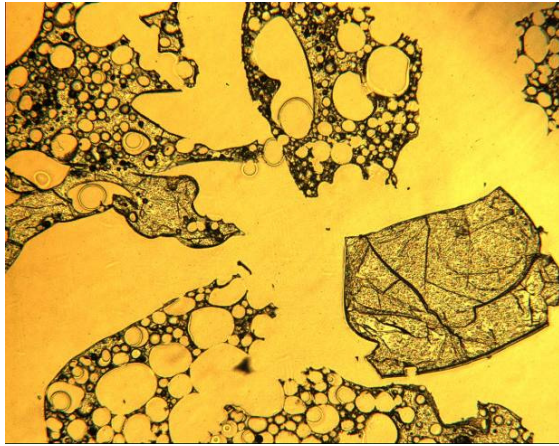


Lichtmikroskop, Durchlicht

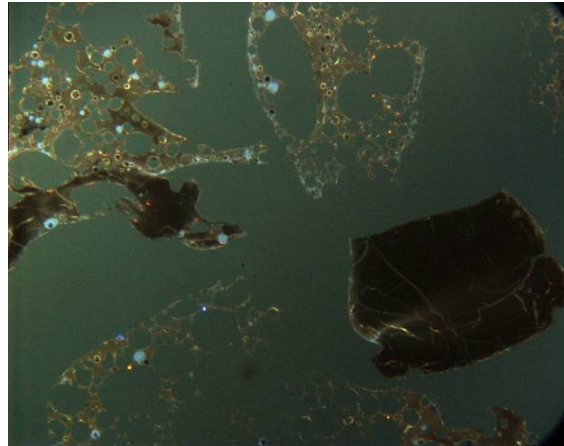


Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

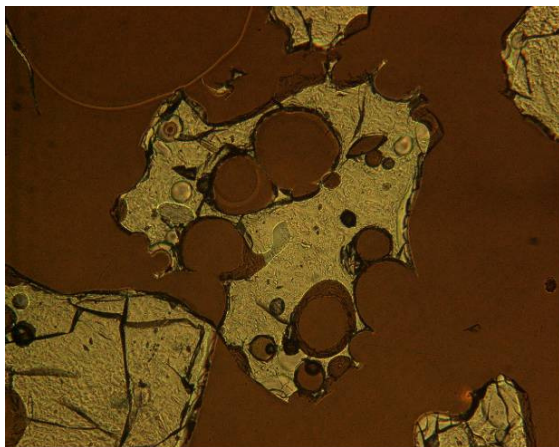
Bild A25: Mikroskopische Aufnahmen des laborgranulierten Hüttensands W53 im Dünnschliff



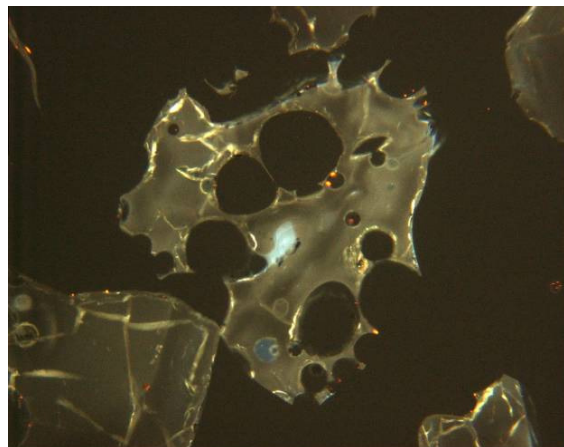
Lichtmikroskop, Durchlicht



Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz



Lichtmikroskop, Durchlicht



Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

Bild A26: Mikroskopische Aufnahmen des laborgranulierten Hüttensands W56 im Dünnschliff

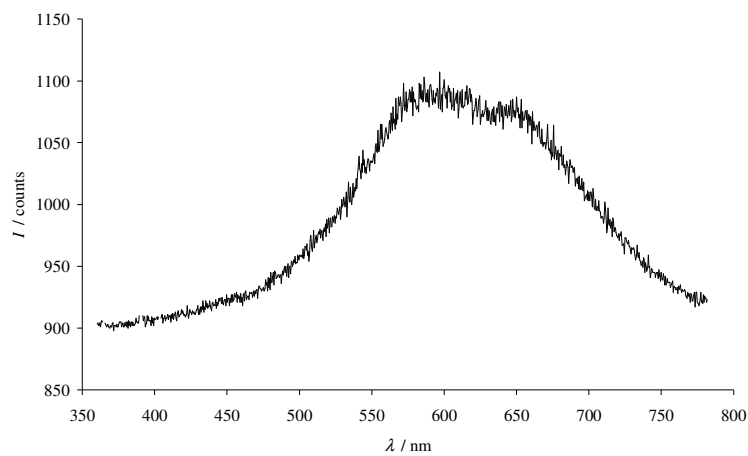
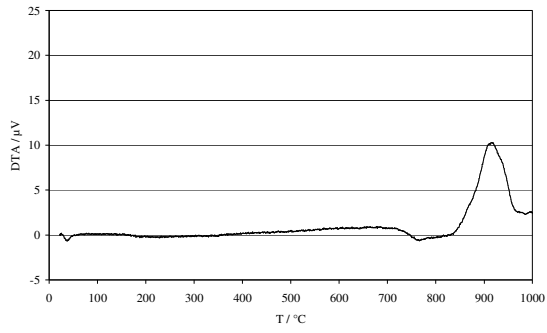
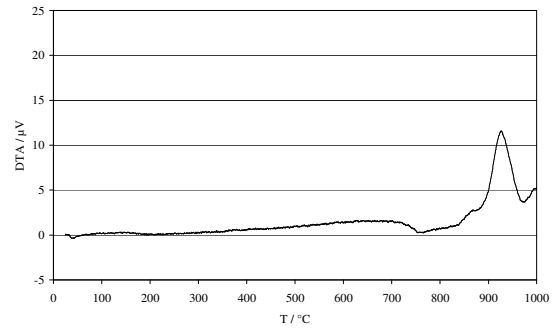


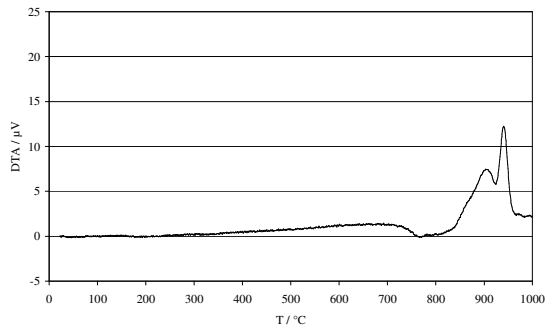
Bild A27: Spektrum der grün-grauen Glas-Lumineszenz im Hüttensand W56



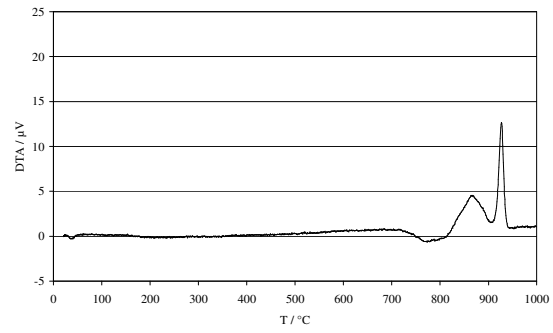
P4u



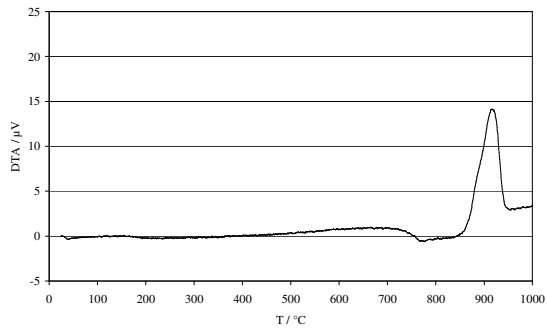
W48



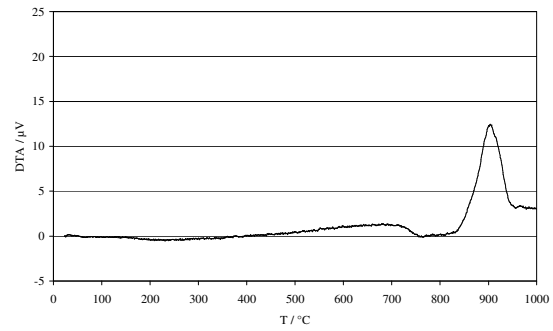
W50



W51

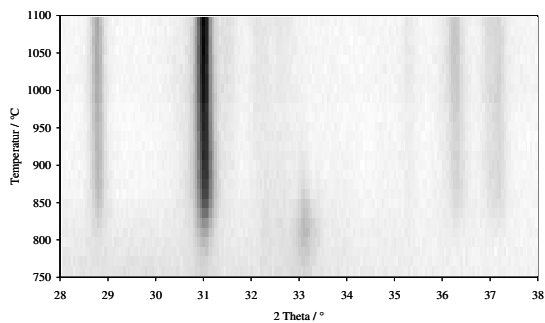


W53

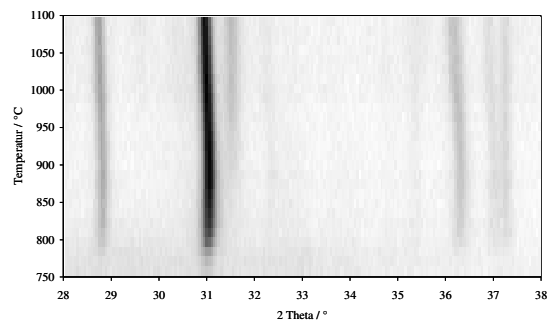


W56

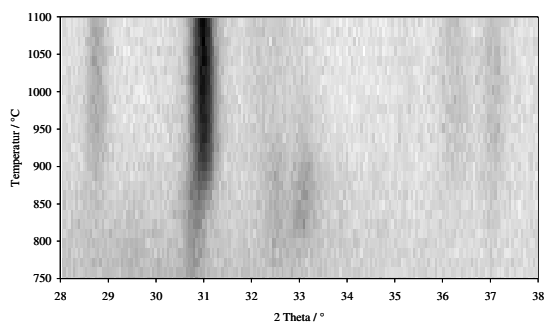
Bild A28: DTA-Kurven der laborgranulierten Hüttensande P4u und W48 bis W56



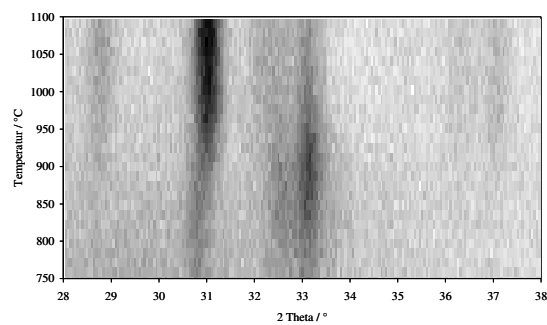
P4u



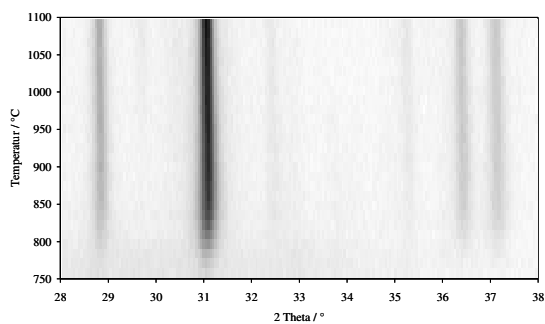
W48



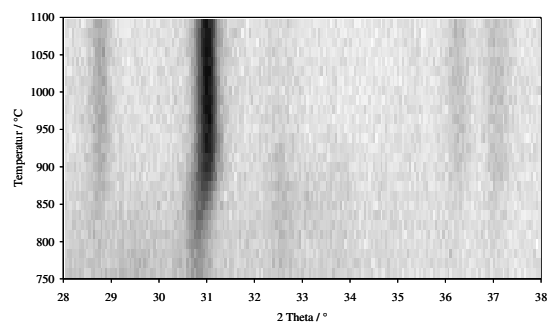
W50



W51



W53



W56

Bild A29: Hochtemperatur-Röntgendiffraktogramme der laborgranulierten Hüttensande P4u und W48 bis W56 (2-dimensionale Draufsicht)

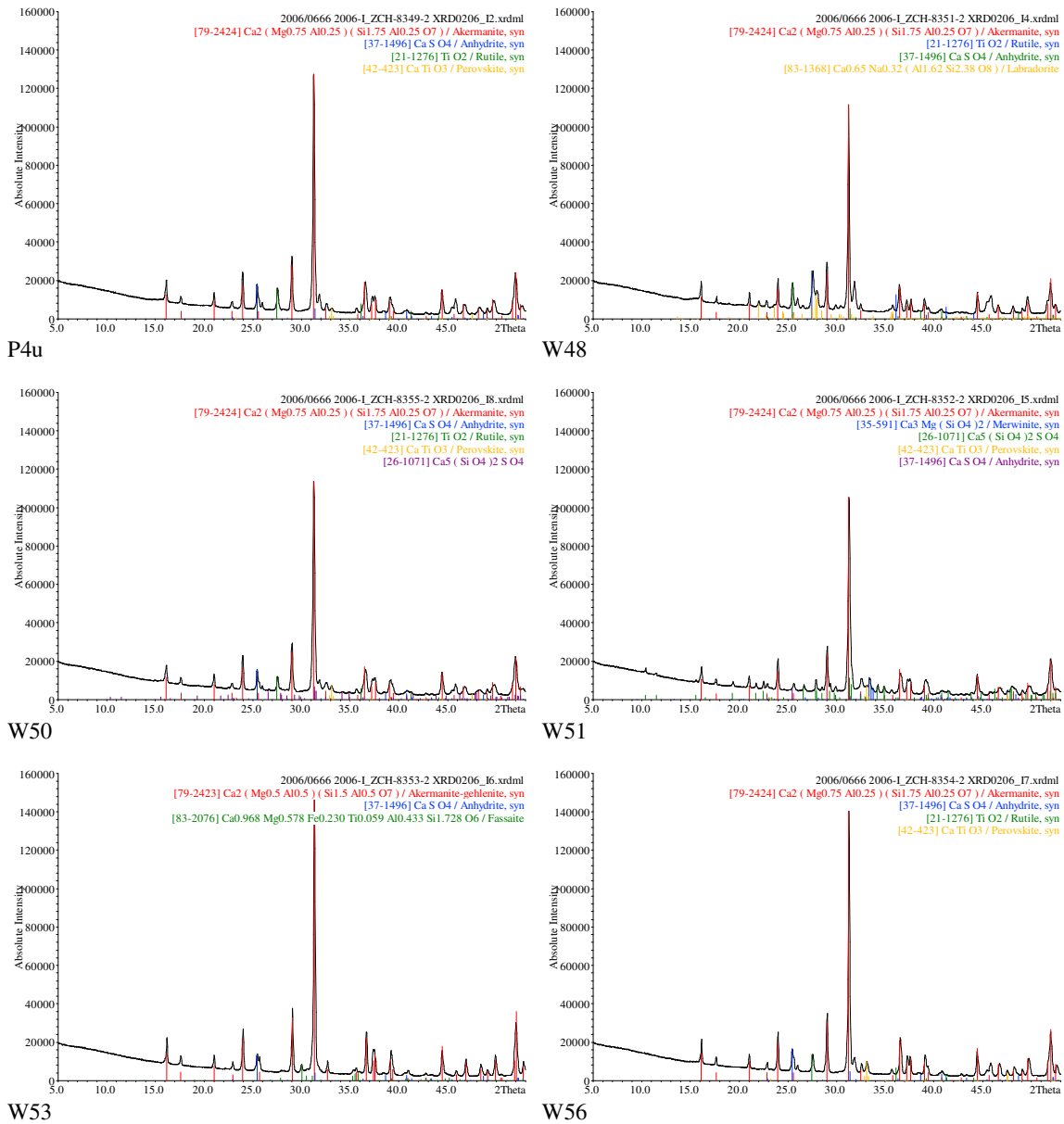


Bild A30: Röntgendiffraktogramme der laborgranulierten Hüttensande P4u und W48 bis W56 nach Temperung bei 1000 °C (20 h)

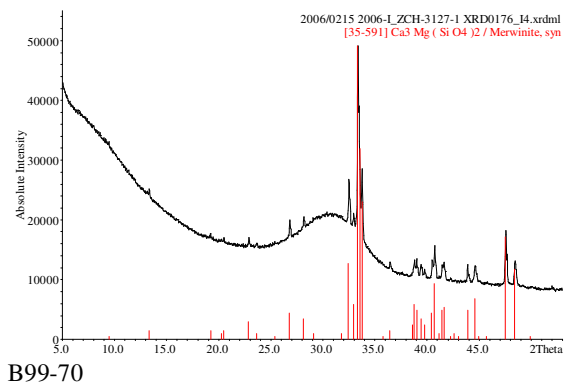
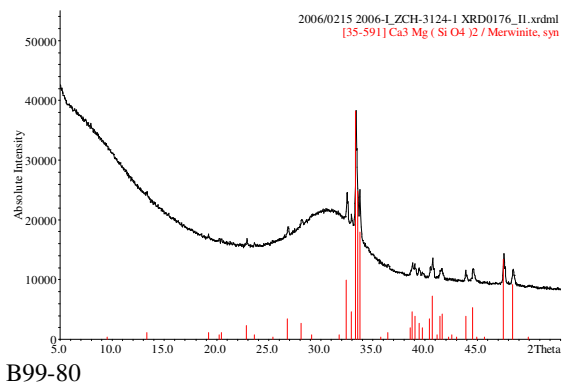
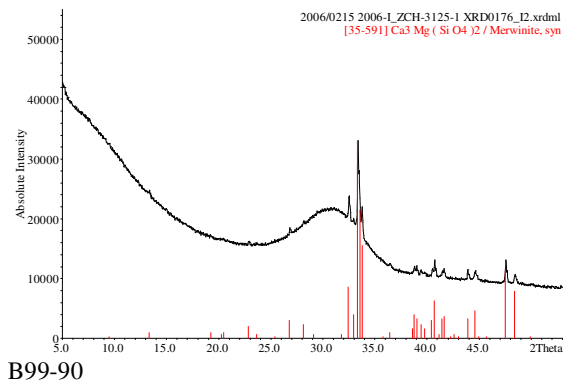
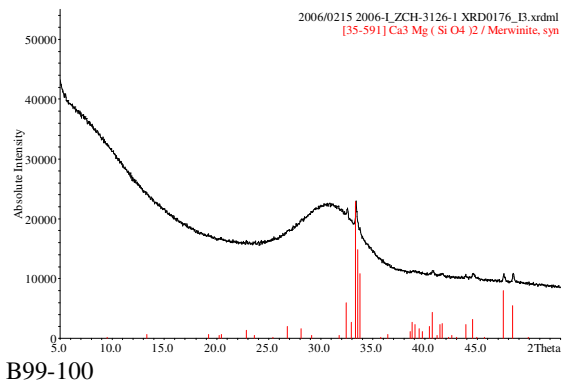
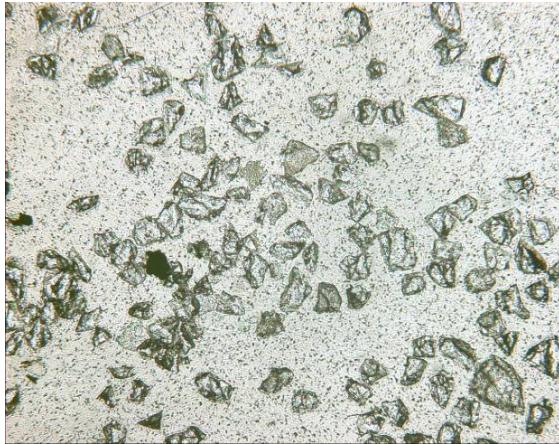
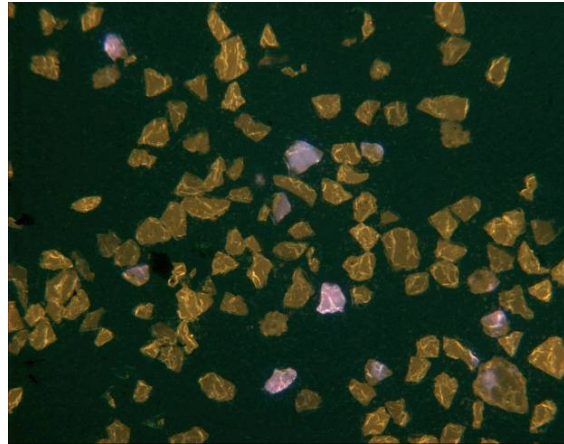


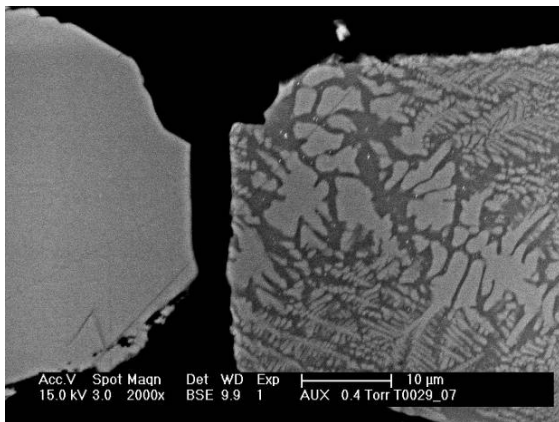
Bild A31: Röntgenpulverdiffraktogramme der laborgranulierten Hüttensande B99 mit 100 % bis 70 % Glasanteil



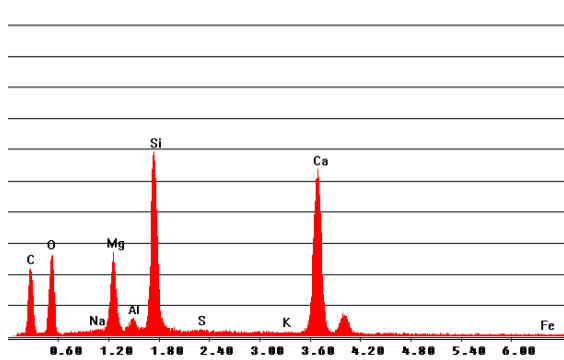
Lichtmikroskop, Durchlicht



Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

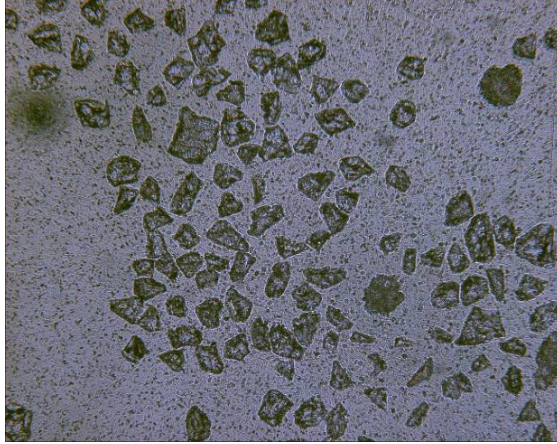


Rasterelektronenmikroskop, Rückstreuelektronenbild

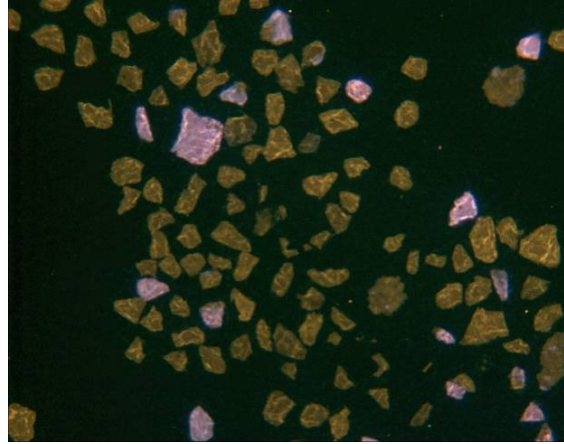


EDX-Spektrum, kristalliner Bestandteil (Punktanalyse)

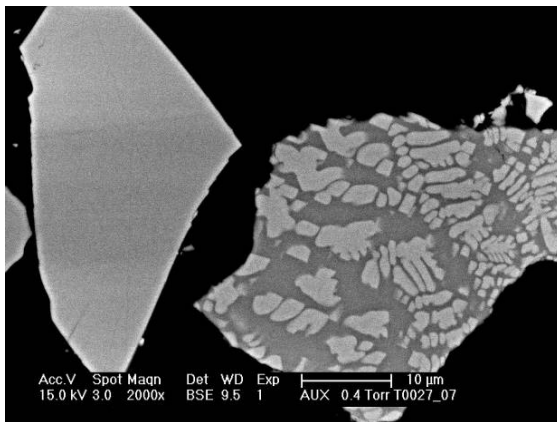
Bild A32: Mikroskopische Aufnahmen des laborgranulierten Hüttensands B99-100 im Dünnschliff



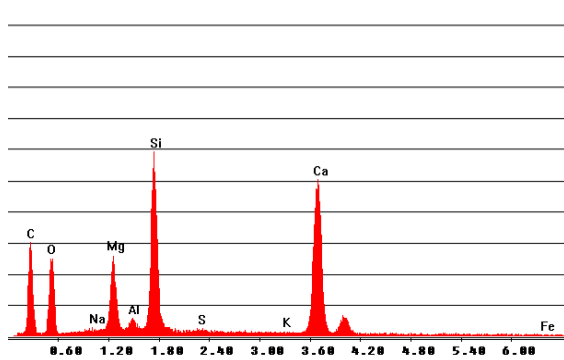
Lichtmikroskop, Durchlicht



Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

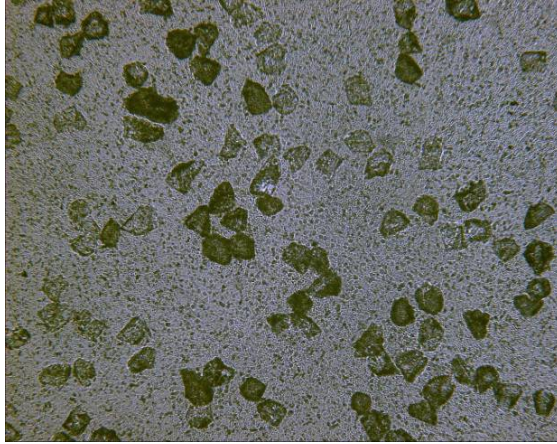


Rasterelektronenmikroskop, Rückstreuelektronenbild

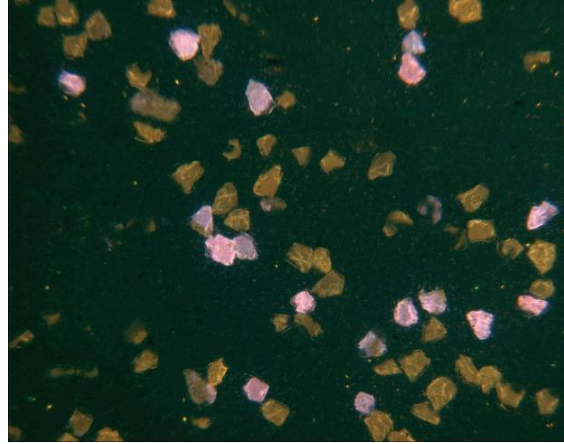


EDX-Spektrum, kristalliner Bestandteil (Punktanalyse)

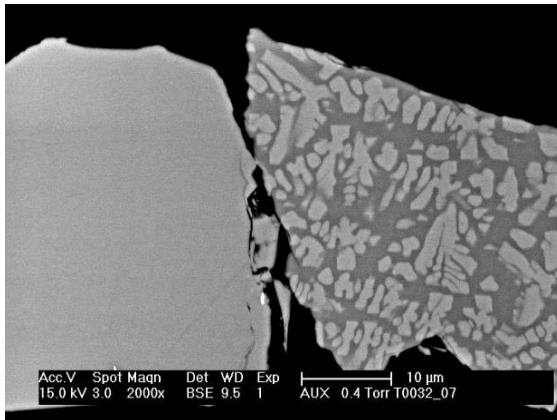
Bild A33: Mikroskopische Aufnahmen des laborgranulierten Hüttensands B99-90 im Dünnschliff



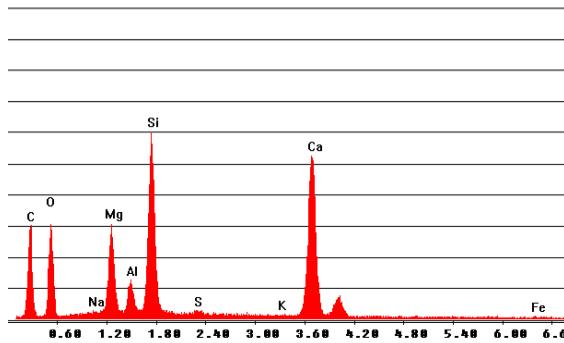
Lichtmikroskop, Durchlicht



Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

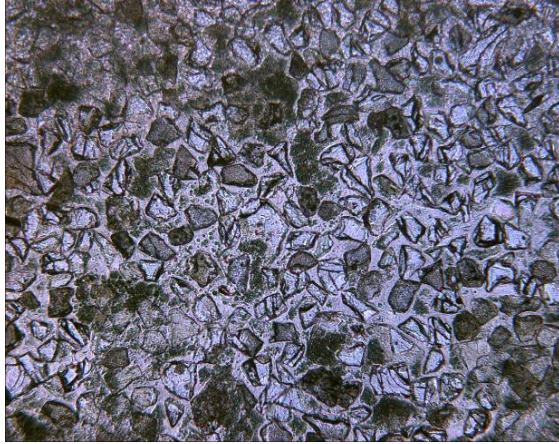


Rasterelektronenmikroskop, Rückstreuelektronenbild

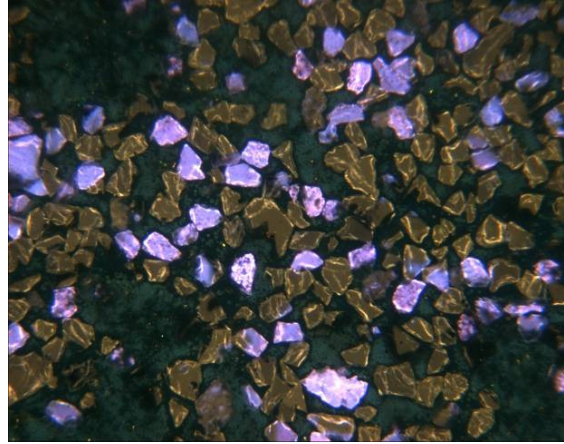


EDX-Spektrum, kristalliner Bestandteil (Punktanalyse)

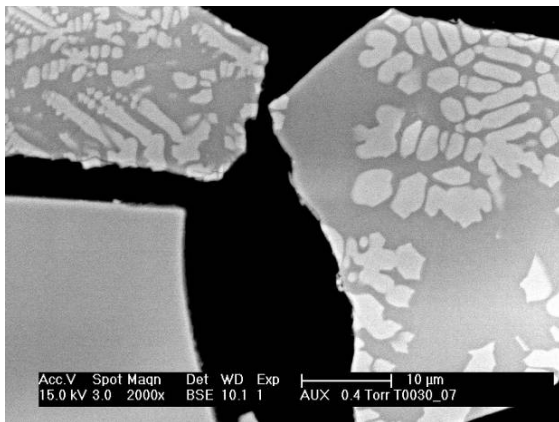
Bild A34: Mikroskopische Aufnahmen des laborgranulierten Hüttensands B99-80 im Dünnschliff



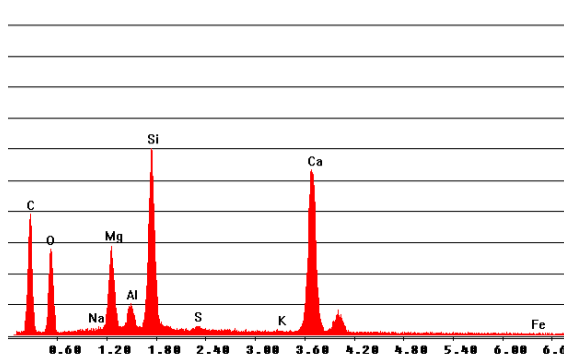
Lichtmikroskop, Durchlicht



Lichtmikroskop, Kathodolumineszenz

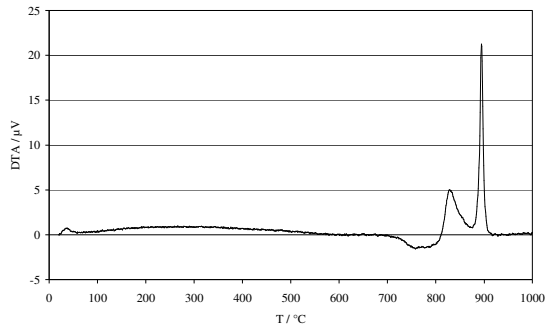


Rasterelektronenmikroskop, Rückstreuelektronenbild

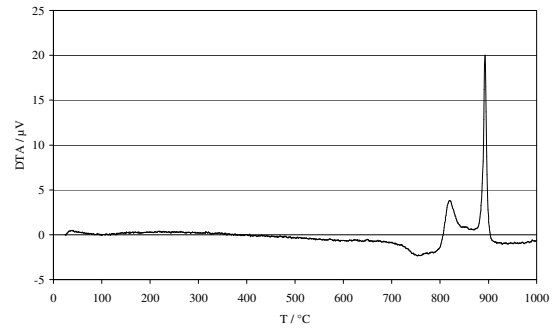


EDX-Spektrum, kristalliner Bestandteil (Punktanalyse)

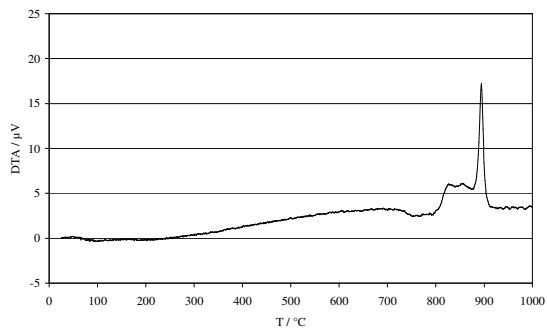
Bild A35: Mikroskopische Aufnahmen des laborgranulierten Hüttensands B99-70 im Dünnschliff



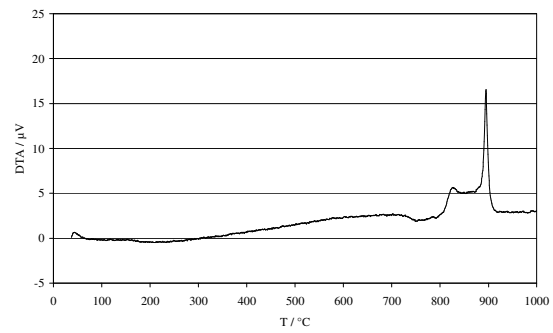
B99-100



B99-90

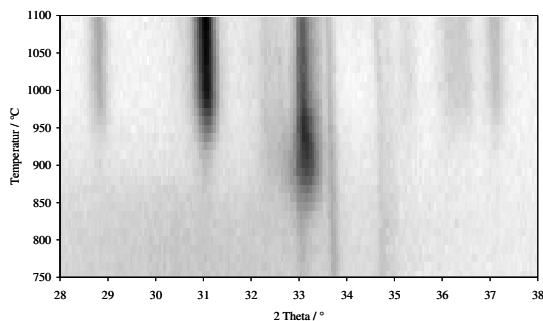


B99-80

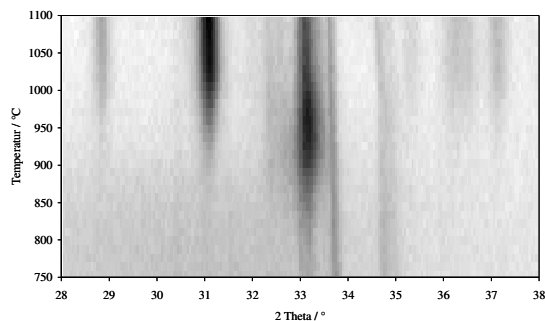


B99-70

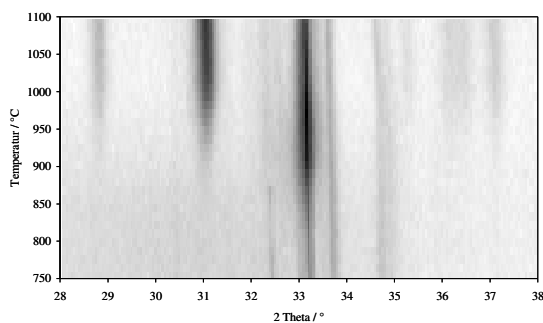
Bild A36: DTA-Kurven der laborgranulierten Hüttensande B99 mit 100 % bis 70 % Glasanteil



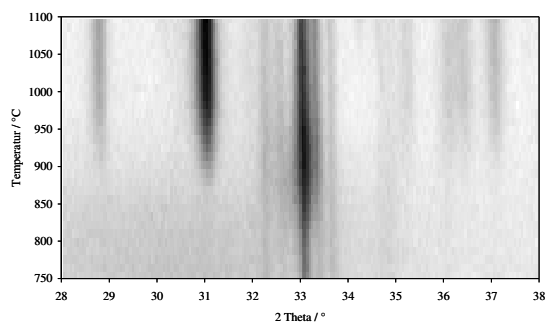
B99-100



B99_90



B99-80



B99-70

Bild A37: Hochtemperatur-Röntgendiffraktogramme der laborgranulierten Hüttensande B99 mit 100 % bis 70 % Glasanteil (2-dimensionale Draufsicht)

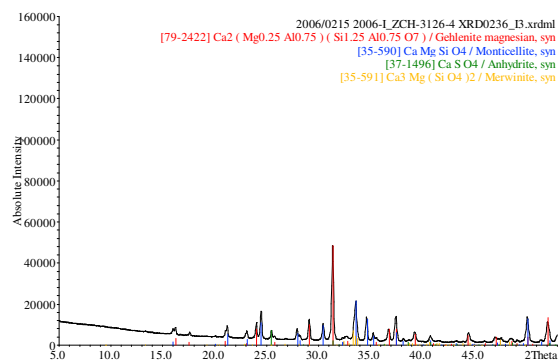


Bild A38: Röntgenpulverdiffraktogramm des laborgranulierten Hüttensands B99-100 nach Temperung bei 1000 °C (20 h)

Lebenslauf

Name: Christian Schneider

Geburtstag und
Geburtsort: 05. September 1968
München

Wohnort: Am Bramhoff 14
51067 Köln

Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

Schulbildung: August 1974 – Juni 1978
Städt. Montessori-Grundschule, Köln

August 1978 – Juni 1987
Gymnasium Hardtgenbuscher Kirchweg, Köln
Abschluss: Abitur

Grundwehrdienst: Juli 1987 – September 1987
Sanitätsbataillon 3, Hamburg

Oktober 1987 – September 1988
Fernmeldebataillon 910, Rheinbach

Studium: Oktober 1988 – September 1995
Mineralogie an der Universität zu Köln
Abschluss: Diplom (Note: sehr gut)

April 2003 – September 2006
Glas-Keramik-Bindemittel an der Technischen Universität Clausthal

Berufliche Tätigkeit: seit Oktober 1995
wissenschaftlicher Angestellter des
Vereins Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf